

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS
UND ZUR PRÄPARATIVEN
ANWENDUNGSBREITE ALIPHATISCHER
FRIEDEL-CRAFTS-ALKYLIERUNGEN

von
WILHELM STRIEPE
aus
CELLE

Diss. Erlangen

100 / III / 99

Untersuchungen zum Mechanismus
und zur physikalischen
Anwendung der
Hilfskräfte



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS
UND ZUR PRÄPARATIVEN
ANWENDUNGSBREITE ALIPHATISCHER
FRIEDEL-CRAFTS-ALKYLIERUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

WILHELM STRIEPE

aus

CELLE

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung 01. 10. 1984

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte: Professor Dr. H. Mayr

Zweitberichterstatte: Professor Dr. P. v. R. Schleyer

für Anne

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1981 bis Juli 1984 im Arbeitskreis von

Professor Dr. Herbert Mayr

am Institut für organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herr Prof. Dr. H. Mayr hat das Entstehen dieser Arbeit durch zahlreiche weiterführende Anregungen und kritische Diskussionen wesentlich gefördert. Dafür und für seine ständige Hilfsbereitschaft möchte ich mich herzlich bedanken.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. F. L. Dickert und Herrn Priv. Doz. Dr. U. Nickel für ihre wertvollen Diskussionen und Anregungen zum kinetischen Teil dieser Arbeit danken.

Auch bedanke ich mich bei Frl. S. Valet und Herrn P. Lachenmayr, die im Rahmen ihres organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums an der Fertigstellung verschiedener Kapitel erfolgreich mitwirkten, und bei Frl. G. Kolberg, die einen überwiegenden Teil der Cyclisierungsversuche durchgeführt hat.

Meiner Frau A. Striepe danke ich für die Reinschrift dieser Arbeit.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch allen Kollegen und Angestellten des Hauses für die Anfertigung von Analysen und Spektren und für die Hilfe bei der Benutzung des Computers. Sie schufen eine Atmosphäre, in der man sich wohlfühlen konnte und halfen mir durch Rat und Tat bei der Lösung vieler Probleme.

Inhaltsverzeichnis

<u>A. Einleitung</u>	1
I. CC-Verknüpfung durch Addition von Carbeniumionen an Olefine	1
II. Alkylierungsregeln	6
III. Problemstellung	10
 <u>B. LEWIS-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden</u>	11
I. Präparative Anwendungen der Alkylierungsregeln zur Synthese acyclischer Additionsverbindungen	11
1. Reaktionen	11
2. Diskussion	22
II. Cyclisierungen der α -Arylalkylcarbeniumion-Additi- onsprodukte	26
1. Fünfring-Synthesen (Moschus-Riechstoffe)	26
2. Siebenring-Synthesen	31
 <u>C. Kinetische Messungen an Additionsreaktionen vom FRIEDEL- CRAFTS-Typ</u>	41
I. Kinetische Methode	46
II. Einfluß der LEWIS-Säure auf die Reaktionsgeschwin- digkeit	46
1. Zinkchlorid-Etherat als LEWIS-Säure	46
1.1. Wassereinfluß	47
1.2. Ether- und Zinkchlorideinfluß	51
2. Zinkchlorid und weitere Donorlösungsmittel	67
3. Weitere LEWIS-Säuren	69
3.1. Bortrichlorid	70

3.2. Titan-IV-chlorid	71
3.3. Zinn-IV-chlorid	72
3.4. Germaniumtetrachlorid, Galliumtrichlorid und Eisen-III-chlorid	74
3.5. Vergleich der untersuchten LEWIS-Säuren	75
III. Bestimmung der Reaktionsordnungen bei Zinkchlorid- Etherat-katalysierten Additionen von Benzhydryl- chlorid an Alkene	76
1. Additionen an 2-Methyl-1-penten	76
2. Additionen an weitere Alkene	84
3. Aktivierungsparameter	89
<u>D. Schlußfolgerungen und Ausblick</u>	92
<u>E. Experimenteller Teil</u>	95
I. Präparative Arbeiten	95
1. Synthese der Ausgangsmaterialien	96
2. Darstellung des Katalysators	101
3. LEWIS-Säure-katalysierte Umsetzungen mit Alkylhalogeniden und Olefinen	101
3.1. Isopropylchlorid	101
3.2. tert.-Butylchlorid	103
3.3. 1-Chlor-1-phenylethan	105
3.4. Cumylchlorid	109
3.5. p-Methylcumylchlorid	117
3.6. m-Methylcumylchlorid	125
3.7. Benzhydrylchlorid	129
3.8. Chlormethylmethylether	139

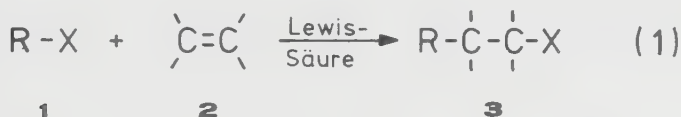
3.9. α -Methoxybenzylchlorid	141
II. Kinetische Arbeiten	146
1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	147
1.1. Reinigung der Lösungsmittel	147
1.2. Darstellung von Benzhydrylchlorid	148
1.3. Olefine	149
1.4. LEWIS-Säuren	150
2. Darstellung der Maßlösungen	151
2.1. Die Katalysator-Lösung	151
2.2. Die Standard-Lösung	152
2.3. Die Olefin-Lösung	152
3. Kinetische Methode	152
3.1. Verwendete Geräte	152
3.2. Eichung des Kryomaten	153
3.3. Suche eines geeigneten Standards	154
3.4. Nachweisempfindlichkeiten von Standard, Edukt- und Produktchlorid	155
3.5. Katalysator	156
3.6. Eichkurve Benzhydrylchlorid / Standard	157
3.7. Versuchsdurchführung	158
3.8. Produktanalyse durch HPLC	160
3.9. Reproduzierbarkeit	161
3.10. Auswertung mit Beispielen	162
4. Ergebnisse	168
4.1. Das System Zinkchlorid / Ether	168
4.1.1. Wassereinfluß auf das Katalysatorsystem	168
4.1.2. Variation der Etherkonzentration bei konst. Zinkchloridkonzentration	169

4.1.3.	Variation der Zinkchloridkonzentration bei konstanter Etherkonzentration	174
4.1.4.	Variation der Gesamtkatalysatormenge bei konstantem Molverhältnis von Ether/ ZnCl_2	174
4.1.5.	Zinkchlorid in der heterogenen Katalyse	179
4.2.	Zinkchlorid und andere Donor-Lösungsmittel	181
4.2.1.	Löslichkeitsversuche	181
4.2.2.	Additionsversuche	184
4.2.3.	Weitere LEWIS-Säuren	185
4.3.	Versuchsreihen zur Bestimmung der Reaktionsordnung der Addition von Benzhydrylchlorid an Alkene	188
4.3.1.	Additionen an 2-Methyl-1-penten	188
4.3.1.1.	Variation des 2-Methyl-1-penten-Überschusses	188
4.3.1.2.	Variation des Benzhydrylchlorid-Überschusses	189
4.3.2.	Addition an weitere Alkene	190
4.3.2.1.	Bestimmung der Additionsgeschwindigkeiten bei 10-fachem Alkylhalogenid-Überschuß	190
4.3.2.2.	Variation des Olefin-Überschusses	193
	a) 2-Methyl-2-buten	193
	b) Norbornen	194
	c) 2-Cyclopropyl-propen	195
4.4.	Temperaturabhängigkeit der Additionsreaktion Benzhydrylchlorid an 2-Methyl-1-penten	195
<u>F. Zusammenfassung</u>		197
<u>G. Literaturverzeichnis</u>		200

A. Einleitung

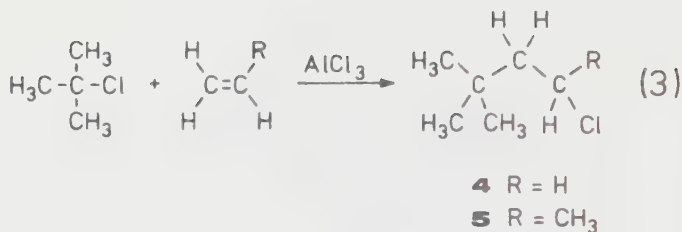
I. CC-Verknüpfung durch Addition von Carbeniumionen an Olefine

Reaktionen vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ sind von großer Bedeutung in der Chemie der aromatischen Verbindungen.^{1, 2)} Ihr synthetischer Wert in der Chemie der aliphatischen Verbindungen dagegen scheint stark begrenzt zu sein,^{1,2,3)} da Alkylhalogenide mit LEWIS-Säuren gut bekannte Initiierungssysteme in der carbokationischen Polymerisation von Alkenen darstellen.⁴⁾ Es sind jedoch in der Literatur Beispiele bekannt, wo Reaktionen vom Typ (1) in hohen Ausbeuten zu 1 : 1-Produkten führen.³⁾

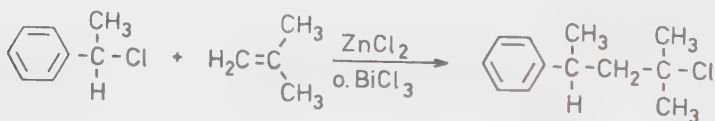


PRINS⁵⁾ fand 1910, daß Polychloralkane in Gegenwart von Aluminiumchlorid chlorierte Alkene schnell alkylieren (Gleichung 2). SCHMERLING zeigte, daß Monohalogenalkane, speziell tert.-Alkylhalogenide, ebenfalls in LEWIS-Säure-katalysierten Additionsreaktionen sowohl mit halogenierten als auch mit nicht halogenierten Alkenen reagierten (Gleichung 3).⁶⁾

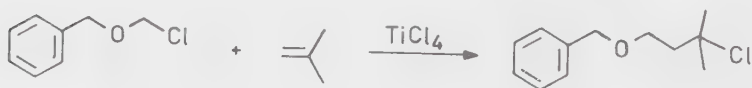


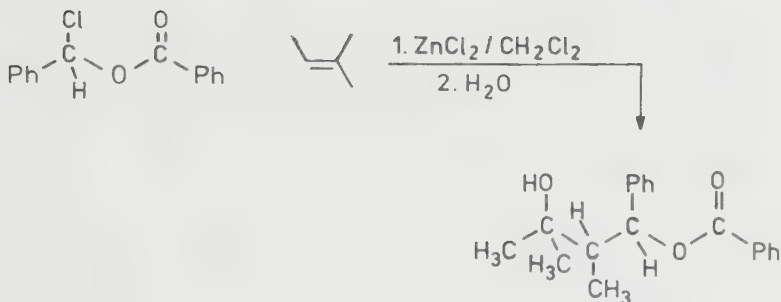


Mit Ethylen wurde unter AlCl₃-Katalyse in 75% Ausbeute das Additionsprodukt **4** erhalten.⁶⁾ Produktgemische entstanden jedoch, wenn anstelle von Ethylen alkylierte Olefine eingesetzt wurden.⁷⁾ Die Isomerisierung der Produkte ließ sich auch durch Verwendung milder Katalysatoren nicht vermeiden.⁸⁾ Daß höhere Additionsverbindungen und Gemische bei solchen Reaktionen jedoch nicht die Regel sind, zeigte z.B. OLAH bei der Umsetzung von α -Chlorethylbenzol mit Isobuten, die in 95% Ausbeute zum 2-Chlor-2-methyl-4-phenylpentan führte.⁹⁾



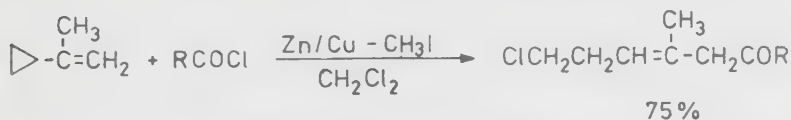
Eine FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung aliphatischer Verbindungen ist auch möglich, wenn als Alkylhalogenid α -Chlorether¹⁰⁾ oder α -Chlorester¹¹⁾ eingesetzt werden.



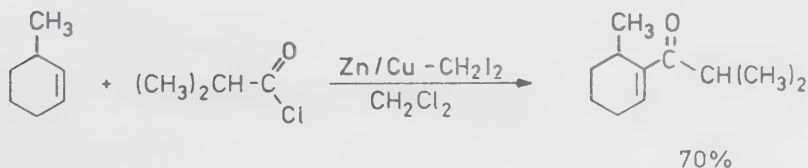


STEENKAMP ¹⁰⁾ verwendete diese Methode zu Terpenoid-Synthesen.

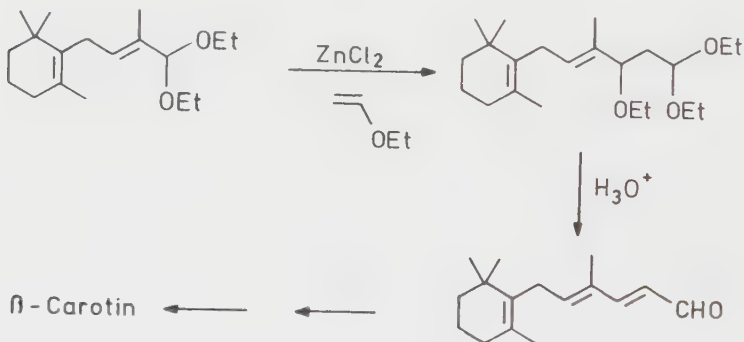
Ebenfalls bekannt sind unter LEWIS-Säure-Katalyse verlaufende aliphatische Acylierungen. ¹²⁾ Ein neueres Beispiel hierfür sind die Arbeiten von T. SHONO et al., in denen Acylierungen unter der Katalyse von aktiven Zinkverbindungen aus Zn/Cu-Paaren mit Alkylidenen durchgeführt wurden. ¹³⁾



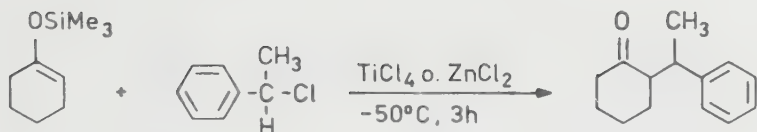
In der Regel fanden diese Additionen jedoch unter HCl-Eliminierung statt.



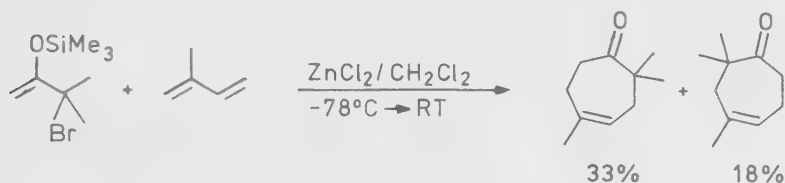
Bekannter als die Addition von Alkylchloriden an Olefine ist die LEWIS-Säure-katalysierte Addition von Acetalen an Enolether. 1939 wurde die BF_3 -induzierte "Aldol-Addition" von Acetalen an Vinyl-ether entdeckt ¹⁴⁾, eine CC-Verknüpfungsmethode ¹⁵⁾, die bei der ROCHE-Synthese von β -Carotin und ähnlichen Verbindungen eine Schlüsselrolle einnimmt ¹⁶⁾.



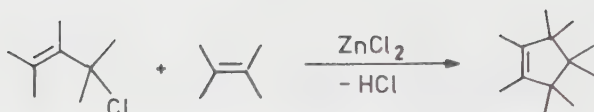
Später ersetzte MUKAIYAMA die Alkyl-enoether durch ihre Silylanaloga und führte ebenfalls Aldol-Additionen mit Acetalen, Aldehyden und Ketonen durch ¹⁷⁾. Diese meist TiCl_4 katalysierten Additionsreaktionen verlaufen jedoch nach einem anderen Prinzip. Nach dem elektrophilen Angriff der polarisierten Carbonylverbindung an den Silyl-enoether wird das Additionsprodukt rasch desilyliert, so daß eine Oligomerisierung nicht stattfinden kann. Diese Ergebnisse waren Vorläufer für das REETZ-Konzept der LEWIS-Säure-bedingten Alkylierung von Silylenoethern mit $\text{S}_{\text{N}}1$ -aktiven Alkylhalogeniden in Gegenwart geeigneter LEWIS-Säuren. ¹⁸⁾ Mit α -Phenethylverbindungen war es möglich, die α -sek-Alkylierung von Carbonylverbindungen zu realisieren. ¹⁹⁾ Die Reaktion des Silylenoethers mit 1-Chlor-phenylethan führte in etwa 90% Ausbeute zum Additionsprodukt.



Auch hier wird durch rasche Desilylierung der Additionsverbindung die Polymerisation verhindert. In der gleichen Weise konnten eine Reihe unterschiedlicher Alkylhalogenide an verschiedene Silylenol-ether addiert werden.²⁰⁾ Die Ausbeuten lagen hierbei häufig über 70%. Andere Autoren gelangten bei der Zinkchlorid katalysierten Addition von 2-Trimethylsilyloxy-substituierten Alkylhalogeniden an Diene zu Siebenringketonen.²¹⁾ Unter gleichen Bedingungen fand bei der Addition an Alkene [2 + 3]-Cycloaddition statt, und es wurden die entsprechenden Fünfringketone erhalten.



Aber nicht nur unter Austritt von Trimethylsilylchlorid können solche aliphatischen CC-Verknüpfungen begünstigt werden, sondern auch, in Analogie zur aromatischen FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung, unter Eliminierung von Chlorwasserstoff. Auf diese Weise sind z.B. auch [2 + 3]-Cycloadditionen mit einfachen Alkylkationen unter LEWIS-Säure-Katalyse möglich.²²⁾ KLEIN konnte so eine Reihe hochsubstituierter Methylcyclopentene über die linearen Zwischenprodukte, die teilweise isoliert wurden, synthetisieren.



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß LEWIS-Säure-katalysierte CC-Verknüpfungen aliphatischer Verbindungen zwar bei Acylierungen und in den Arbeiten von REETZ und MUKAIYAMA vielfach angewendet worden sind, doch die ganz gewöhnliche Additionsreaktion von Alkylhalogeniden an Alkene wird außer von uns bisher wenig beachtet.

II. Alkylierungsregeln

Kürzlich versuchte H. MAYR, die in der Literatur beschriebenen experimentellen Befunde mit Hilfe eines kinetischen Modells zu deuten und damit die Anwendungsmöglichkeiten dieses Reaktionstyps aufzuzeigen. ^{23, 24)}

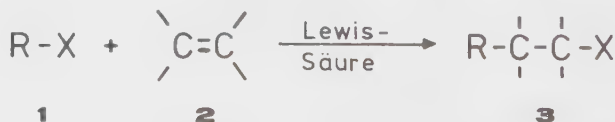


Tabelle 1 Solvolys-Geschwindigkeiten der Alkylchloride in 80% wäßrigem Ethanol bei 25°C

RX		$k_1, \text{ s}^{-1}$	Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	(<u>6</u>)	$2 \cdot 10^{-9}$	25
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	(<u>7</u>)	$5 \cdot 10^{-7}$	26
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	(<u>8</u>)	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$	a
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	(<u>9</u>)	$9 \cdot 10^{-6}$	26, 28

RX		k_1, s^{-1}	Lit.
$PhCH(CH_3)Cl$	(<u>10</u>)	$1 \cdot 10^{-5}$	29
$(CH_3)_2C=CHCH_2Cl$	(<u>11</u>)	$\sim 4 \cdot 10^{-4}$	a
$PhCH=CHC(CH_3)_2Cl$	(<u>12</u>)	$2 \cdot 10^{-3}$	30
$PhC(CH_3)_2Cl$	(<u>13</u>)	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	b
Ph_2CHCl	(<u>14</u>)	$2 \cdot 10^{-3}$	26
CH_3OCH_2Cl	(<u>15</u>)	15	32
Ph_3CCl	(<u>16</u>)	$\sim 2 \cdot 10^2$	33
$CH_3OCH(CH_3)Cl$	(<u>17</u>)	> 15	
$CH_3OCH(Ph)Cl$	(<u>18</u>)	$\gg 15$	

a) Berechnet aus den relativen Geschwindigkeiten von 7, 8 und 11 in 80% igem wäßrigem Ethanol bei 44.6°C. ²⁷⁾

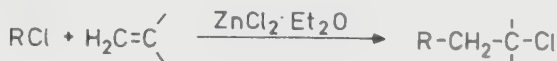
b) Solvolysegeschwindigkeiten 13 und 14 sind in Ethanol ähnlich. ³¹⁾

Die überwiegende Bildung von 1 : 1-Produkten 3 kann man erwarten, wenn das Edukt 1 schneller mit dem Olefin 2 reagiert als das entstehende Produkt 3. Im Falle der höheren Reaktivität des 1 : 1-Produktes 3 gegenüber dem Edukt 1 sollten höhere Additionsprodukte gebildet werden.

MAYR schlug vor, daß die Solvolysekonstanten von Modellverbindungen zu Edukt- und Produktchloriden 1 und 3 (Tabelle 1) verwendet werden könnten, um zwischen diesen beiden Fällen zu unterscheiden. ³⁴⁾ Es wurde die Regel aufgestellt, daß "LEWIS-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen

an ein gemeinsames Alken durch die relativen Dissoziationsgeschwindigkeiten von AX und BX ($(\Delta G_1^\ddagger)_A$ bzw. $(\Delta G_1^\ddagger)_B$) reflektiert werden. Dabei dürfen sich selbstverständlich die Reaktionsprofile in Abb. 1 unter Berücksichtigung des LEFFLER-HAMMOND-Postulats³⁵⁾ nicht kreuzen. Ferner wird angenommen, daß die in Tabelle 1 zusammengetragenen Solvolysekonstanten in 80% igem wäßrigem Ethanol sich proportional zu den Geschwindigkeiten der LEWIS-Säure induzierten Dissoziationsreaktionen verhalten.

In meiner Diplomarbeit³⁶⁾ wurden bereits eine Reihe solcher LEWIS-Säure-katalysierter Additionen mit der Absicht untersucht, den Gültigkeitsbereich dieser Näherungen zu überprüfen und zu schauen, ob die gemachten Vorhersagen zutreffen.



Alken RCl						
$(CH_3)_2CHCl$	—	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)
$(CH_3)_3CCl$	40%	—	(—)	(—)	(—)	(—)
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Ph-\overset{\overset{ }{Cl}}{CH}-Cl \end{array}$	57%	73%	72%	—	—	(—)
$Ph-C(CH_3)_2Cl$	—	72%	71%	64%	—	—
Ph_2CHCl	92%	97%	88%	82%	75%	—

(--)= nicht überprüfte Vorhersagen

Tabelle 2 Additionen von Alkylhalogeniden an Olefine

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden wir in Tabelle 2 zusammengefaßt.

III Problemstellung

Da in den früheren Untersuchungen ³⁶⁾ die Ergebnisse bei der Umsetzung von Cumylchlorid mit wenig reaktiven Olefinen wie Butadien und Propen unklar geblieben sind und wir in der Literatur ³⁷⁻⁴⁴⁾ Hinweise auf die Addition von α -Chlorethern an Olefine fanden, sollten die Lücken der Tabelle 2 gefüllt und einige weitere Alkylhalogenide und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in die Zusammenstellung einbezogen werden. In diesen Zusammenhang sollte auch ein Alkylhalogenid gesucht werden, das unter diesen Reaktionsbedingungen an den sehr reaktiven Vinylethylether ohne Polymerisation addiert werden konnte.

Es deutete sich bereits an, daß sich die linearen 1 : 1-Additionsprodukte der Monoalkene in die Indane überführen ließen. ³⁶⁾ Dieser Reaktionstyp bietet sich an, um entsprechende Indane zu synthetisieren, die durch Acetylierung in Riechstoffe vom Moschus-Typ überführt werden können. Auch die Möglichkeit zur Darstellung von Benzocycloheptenen durch Addition von Phenylalkylchloriden an 1,3-Diene sollte eingehender untersucht werden.

Da wir über ein homogenes Reaktionssystem verfügen, in dem die LEWIS-Säure-Konzentration genau festgelegt ist, bietet es sich an, die Reaktionen kinetisch zu verfolgen, um so Aussagen über den Mechanismus der aliphatischen FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung zu erhalten.

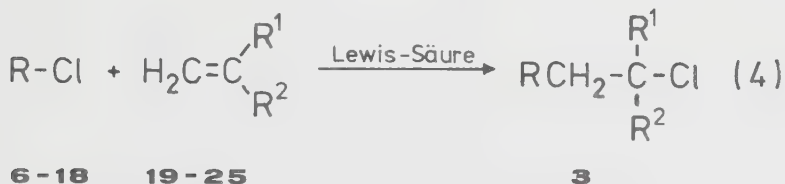
Dabei ist es von Interesse, Erkenntnisse über die Rolle der LEWIS-Säure zu bekommen. Ist das für unsere präparativen Arbeiten bisher verwendete ZnCl_2 -Etherat wirklich die optimale LEWIS-Säure? Können statt Ether auch andere Donor-Lösungsmittel verwendet werden? Wie sieht es mit der Verwendbarkeit anderer LEWIS-Säuren für die aliphatische FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung aus? Diese Fragen sollten im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls geklärt werden.

B. LEWIS-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden

I. Präparative Anwendungen der Alkylierungsregeln zur Synthese acyclischer Additionsverbindungen

1. Reaktionen

Die 1 : 1-Produkte, die bei den Reaktionen der Alkylhalogenide 6 - 18 mit den Olefinen 19 - 25 gebildet werden, sind üblicherweise die MARKOWNIKOW-Additionsprodukte 3.



Isopropylchlorid (6), das am wenigsten reaktive Alkylchlorid in dieser Reihe, liefert nach Literaturangaben unter LEWIS-Säure-Katalyse mit Butadien (20) und Isopren (23) keine 1 : 1-Produkte. ⁴⁴⁾ Wir fanden, daß auch die Reaktion von Propen (19) und Isobuten (21) mit

Isopropylchlorid nicht zu 1 : 1-Produkten führte (Tabelle 3).

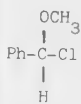
Tabelle 3 LEWIS-Säure-katalysierte Reaktionen von Alkylhalogeniden mit Alkenen

R - Cl	Alken	Katalysator	T (°C), t	Produkte (Ausbeute)	Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ <u>6</u>		<u>19</u> $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$	-78°C, 36 d	keine Umsetzung	a
		$\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$	20°C, 36 d	Oligomere	a
		AlCl_3	0.15 h	Oligomere	a
		<u>20</u> $\text{ZnCl}_2, \text{FeCl}_3$	20°C	Polymere	44
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ <u>9</u>		<u>21</u> $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$	20°C, 10 d	Oligomere	a
		<u>23</u> $\text{ZnCl}_2, \text{SnCl}_4$		Polymere	44
		<u>19</u> AlCl_3	-40 bis -32°C	<u>26,27,28</u> (43%)	45
		FeCl_3	-15 bis -10°C	<u>26,27,28</u> (43%)	45
		BiCl_3	22°C	<u>26,27,28</u> (28%)	45
		ZnCl_2	23°C	<u>26,27,28</u> (21%)	45
		ZrCl_4	22°C	<u>26,27,28</u> (18%)	45
		TiCl_4	50°C	<u>26,27,28</u> (29%)	45
		BF_3	10°C	<u>26,27,28</u> (63%)	45
		AlCl_3	-30°C	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$ (70%)	7
		$\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$	0°C, 17 h	<u>26</u> (Haupt-	
				produkt) (41%)	b
		<u>20</u> ZnCl_2	20°C	<u>29</u> (20-35%)	44,46
		$\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$	-30°C, 48 h	<u>29</u> (20%)	a
		<u>21</u> $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$	0°C, 15 h	Oligomere	a
		<u>22</u> $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$	0°C, 20 h	Polystyrol	a
		<u>23</u> $\text{ZnCl}_2, \text{SnCl}_4$		Oligomere	44

Tabelle 3 Fortsetzung

R - Cl	Alken	Katalysator	T (°C), t	Produkte (Ausbeute)	Lit.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{CH}-\text{Cl} \end{array}$		<u>19</u> ZnCl_2	20-80°C	<u>30</u> (40%)	48
<u>10</u>		ZnCl_2 - Et_2O	0°C, 15 h	<u>30</u> (52%)	a
		<u>20</u> ZnCl_2	20-70°C, 1 h	<u>31</u> (45%)	47
		ZnCl_2 - Et_2O	-30°C, 22 h	<u>31</u> (39%), <u>32</u> (12%)a	
		<u>21</u> ZnCl_2	20-50°C, 1 h	<u>33</u> (95%) ^c	47, 48
		ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 4 d	<u>33</u> (71%)	b
		<u>22</u> ZnCl_2	45-60°C, 1 h	<u>34</u> (70%)	47, 48
		ZnCl_2		Polymere	49
		ZnCl_2 - Et_2O	0°C, 22 h	<u>34</u> (72%)	a
		<u>23</u> ZnCl_2	20-30°C	<u>35</u> (56%) ^d	47
		ZnCl_2	verschiedene	Polymere	a
		ZnCl_2 - Et_2O	Bedingungen	Polymere	b
		<u>24</u> ZnCl_2	45-60°C	<u>36</u> (57%) ^c	47, 48
		ZnCl_2	50°C, 4 h	<u>37</u> (80%)	a
$\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$		<u>19</u> ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 18 h	Zersetzg von <u>13</u>	a
<u>13</u>		BCl_3	-78°C,	<u>38</u> (43%), <u>39</u> (15%)a	
		<u>20</u> ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 4 h	Zersetzg von <u>13</u>	a
		BCl_3	-78°C	<u>40</u> (65%)	a
		<u>21</u> ZnCl_2	20-50°C	<u>41</u> (80%)	47, 48
		ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 4 h	<u>41</u> (71%)	b
		<u>22</u> ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 15 h	<u>42</u> (71%)	b
		<u>23</u> ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 4 h	<u>43</u> (64%)	b
		<u>24</u> ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 17 h	<u>44</u> (58%)	a
		<u>25</u> ZnCl_2 - Et_2O	-78°C, 4 h	Polyvinylether	b
Ph_2CHCl		<u>19</u> ZnCl_2 - Et_2O	-78-2°C	<u>45</u> (92%)	b
<u>14</u>					

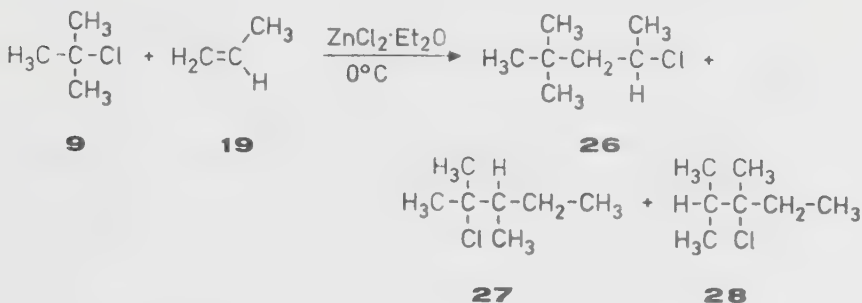
Tabelle 3 Fortsetzung

R - Cl	Alken	Katalysator	T (°C), t	Produkte (Ausbeute)	Lit.
		<u>20</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 4 d	<u>46</u> (48%), <u>47</u> (37%)a, b	
		<u>21</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 15 h	<u>48</u> (97%)	b
		<u>22</u> ZnCl ₂	40°C, 6 h	<u>49</u> (54%), <u>50</u> (8%)	49
		ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 15 h	<u>49</u> (88%)	b
		<u>23</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 6 h	<u>51</u> (82%)	b
		<u>24</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 1 h	<u>52</u> (75%)	a, b
		ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 18 h	<u>53</u> (47%)	a
		<u>25</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 3 h	Polyvinylether	b
CH ₃ O-CH ₂ Cl		<u>19</u> ZnCl ₂	30°C, 3 h	<u>54</u> (47%)	37
<u>15</u>		<u>20</u> ZnCl ₂	0°C, 24 h	<u>55</u> , <u>56</u> (70%)	38
		<u>21</u> HgCl ₂	20°C, 4 d	<u>57</u> (60%)	38
		<u>22</u> ZnCl ₂	20°C, 3 h	<u>58</u> (75%)	39
		<u>23</u> ZnCl ₂	10°C, 3 h	<u>59</u> , <u>60</u> (30%)	40
		SnCl ₄ -ROH	0°C, 80 min	<u>59</u> (64%)	41
		<u>24</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 21 h	<u>61</u> (37%)	a
		<u>25</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 4 h	Oligomere	a
Ph ₃ CCl		<u>21</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 19 h	keine Umsetzung	b
<u>16</u>		ZnCl ₂ -Et ₂ O	0°C, 15 h	<u>64</u> (21%), <u>63</u> (8%)	b
		<u>23</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 15 h	Polymere	b
		<u>24</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 16 h	keine Umsetzung	b
		<u>25</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 17 h	Polyvinylether	b
		<u>19</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-30 bis 0°C	<u>65</u> (19%), <u>66</u> (43%)a	
<u>18</u>		<u>20</u> HgCl ₂	20°C, 6 d	<u>67</u> (16%)	
		<u>21</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 2 h	<u>68</u> (65%)	38
				<u>69</u> (90%)	a

R - Cl	Alken	Katalysator	T (°C), t	Produkte (Ausbeute)	Lit.
		<u>22</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	20°C, 1 d	<u>70</u> (57%)	42
		<u>23</u> ZnCl ₂	20°C, 10 d	<u>71</u> (52%)	43
		<u>24</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 2 h	<u>72</u> (69%)	a
		<u>25</u> ZnCl ₂ -Et ₂ O	-78°C, 0.5 h	<u>73</u> (48%)	a

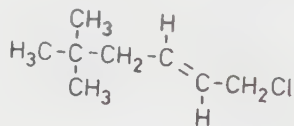
- a) Diese Arbeit
b) Diplomarbeit ³⁶⁾
c) nicht isolierte Produkte
d) spektroskopisch nicht charakterisierte Produkte.

Im Gegensatz dazu liefert tert.-Butylchlorid (9) 1 : 1-Produkte mit Propen (19) und Butadien (20). Mit verschiedenen LEWIS-Säuren gibt tert.-Butylchlorid und Propen Mischungen von 26, 27 und 28 in unterschiedlichen Ausbeuten. ^{45, 7)}



Bei der Verwendung von ZnCl₂-Et₂O als Katalysator in Dichlormethan konnten wir bei dieser Reaktion 27 und 28 im ¹H-NMR-Spektrum nicht

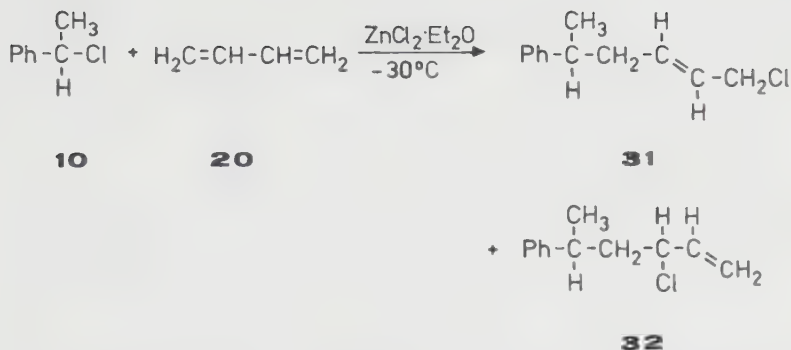
beobachten; es überwog die Bildung von 2-Chlor-4,4-dimethyl-pentan 26. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen ^{44, 46)} erhielten wir eine mäßige Ausbeute an 1,4-Additionsprodukt 29 bei der Umsetzung von tert.-Butylchlorid (9) und Butadien (20) während tert.-Butylchlorid und Isopren (23) unter gleichen Bedingungen Oligomere



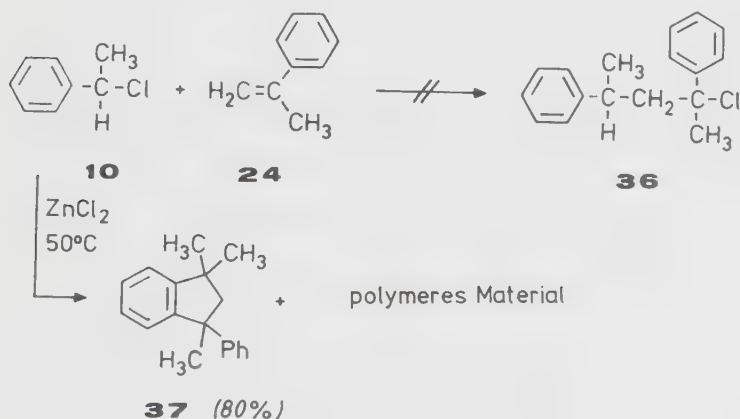
29

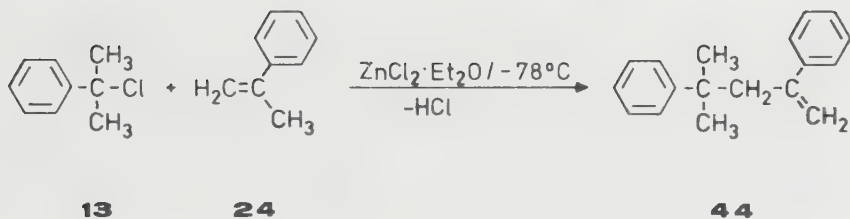
der allgemeinen Formel $[\text{C}_4\text{H}_9 - (\text{C}_5\text{H}_8)_{2.3} - \text{Cl}]_{1.9}$ lieferte. Ein Versuch, tert.-Butylchlorid (9) an Isobuten (21) und Styrol (22) zu addieren, führte zur Bildung von Oligomeren des Isobutens bzw. zu Polystyrol.

Die Ergebnisse der in Tabelle 3 zusammengestellten Additionsreaktionen von α -Chlorethylbenzol (10) sind widersprüchlich. Frühere Autoren berichteten über die Bildung von 1 : 1-Produkten bei ZnCl_2 -katalysierten Reaktionen von 10 mit den Olefinen 19 - 24. ^{47, 48)} Die Produkte wurden jedoch lediglich an Hand ihrer Siedepunkte oder den Siedepunkten der HCl-Eliminierungsprodukte identifiziert. Wir bestätigten die Ergebnisse mit den Olefinen 19 - 22 und identifizierten die Produkte spektroskopisch. Während bei der Reaktion von tert.-Butylchlorid (9) mit Butadien (20) selektiv das 1,4-Additionsprodukt erhalten wurde, ergab sich bei Umsetzung von α -Chlorethylbenzol (10) mit Butadien ein Gemisch der 1,2- und 1,4-Additionsprodukte 31 und 32. Da wir bei der Addition von Chlorid 10 unter milderer Bedingungen arbeiteten, isomerisierte 32 wahrscheinlich nicht vollständig zum thermodynamisch stabileren Produkt 31.



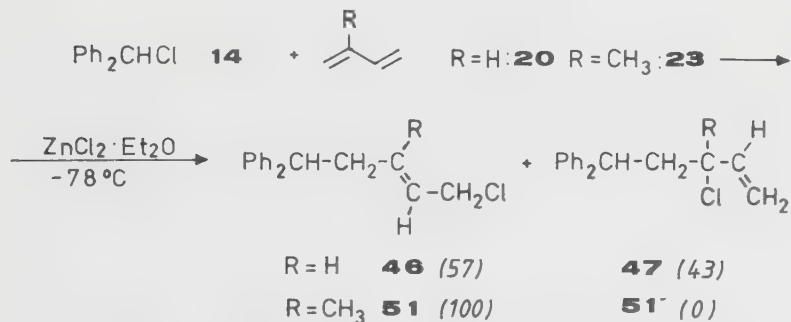
Trotz der Durchführung der Versuche unter einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen gelang es uns nicht, die in der Literatur erwähnten 1 : 1-Produkte bei der Reaktion von α -Chlorethylbenzol (10) mit Isopren (23) und α -Methylstyrol (24) zu erhalten. Als wir exakt der Literaturvorschrift ⁴⁸⁾ folgten, isolierten wir bei der Reaktion von 10 mit 24 das Indan 37, ein Dimeres des α -Methylstyrols, dessen Schmelzpunkt dem in der Literatur angeblich gefundenen 2,4-Diphenyl-2-penten ähnelt.



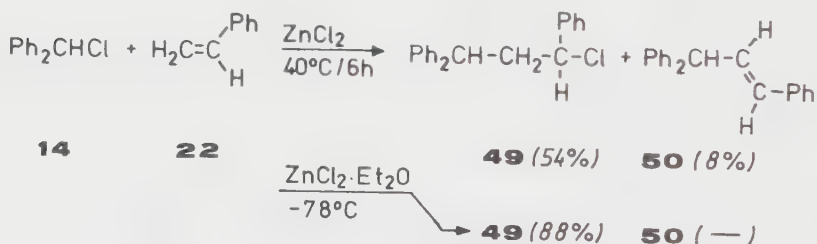


Alle Versuche, Cumylchlorid an Ethylvinylether zu addieren, führten zu Polyvinylether.

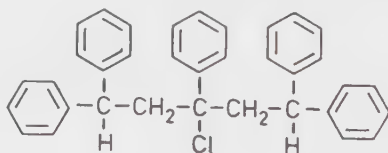
Mit Ausnahme von Ethylvinylether (25) führten alle Additionsversuche von Benzhydrylchlorid (14) mit den Olefinen 19 - 24 unter ZnCl_2 - Et_2O -Katalyse zu den 1 : 1-Additionsprodukten. Mit Isopren (23) wurde nur das thermodynamisch stabilere 1,4-Additionsprodukt 51 gebildet, während man mit Butadien (20) ein Gemisch von 1,4 (46)- und 1,2-Additionsprodukten (47) erhielt, das unter den Reaktionsbedingungen nicht in 46 umlagerte. Bei Raumtemperatur jedoch kann



das Gemisch von 46 und 47 quantitativ in das 1,4-Additionsprodukt 46 überführt werden. Erhitzt man 14 mit Styrol (22) unter ZnCl_2 -Katalyse in Dichlormethan unter Rückfluß so entsteht das Additionsprodukt 49 neben dem Kondensationsprodukt 50; ⁴⁹⁾ reines 49 erhielten wir dagegen, als wir die Reaktion bei -78°C mit $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ als



Katalysator durchführten. Das Produkt 52, das aus Benzhydrylchlorid (14) und α -Methylstyrol (24) gebildet wird, zersetzt sich unter Bildung des 2 : 1-Produktes 53, wenn es dem Katalysator

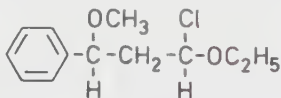


53

$\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ für mehrere Stunden ausgesetzt ist. Diese Reaktion läßt sich durch Rückbildung von 14 (Retroaddition von 52) und Addition von 14 an 2,4,4-Triphenyl-1-buten, dem HCl-Eliminierungsprodukt von 52, erklären.

Chlormethylmethylether (15) reagiert mit 19 - 24 unter milden Bedingungen zu den 1 : 1-Produkten 54 - 60. Butadien und Isopren liefern Gemische von 1,4- und 1,2-Additionsprodukten, wenn ZnCl_2 als Katalysator verwendet wird. Katalysiert man die Addition von Chlormethylmethylether (15) an Isopren (23) mit einer stärkeren LEWIS-

16% des Produktes 67 an. Der Mechanismus, der zur Bildung von 67 führt, ist noch unklar. Die Addition von 18 an Ethylvinylether (25) muß ein reversibler Prozeß sein, da die Konzentration von 18 in der Reaktionsmischung bei kurzen Reaktionszeiten ein Minimum durchläuft. Das Additionsprodukt 73, das nicht in Substanz isoliert, sondern zu Zimtaldehyd abgebaut wurde, wurde begleitet von



73

einer Vielzahl von Nebenprodukten, die nicht identifiziert wurden, da sie nur in geringen Mengen anfielen.

2. Diskussion

Tabelle 4 faßt die obigen Ergebnisse mit den Ausbeuten an 1 : 1-Additionsprodukten zusammen. Werden die Alkylhalogenide 1 vertikal derart angeordnet, daß ihre Solvolysengeschwindigkeiten (Tabelle 1) nach unten zunehmen, und ordnet man die Alkene horizontal in der Weise an, daß die Solvolysengeschwindigkeiten der 1 : 1-Produkte von links nach rechts zunehmen, so resultiert eine Diagonale, die Edukte und Produkte gleicher Solvolysengeschwindigkeiten miteinander korreliert. Diese Diagonale teilt Tabelle 4 in eine untere linke Hälfte, in der die Bildung von 1 : 1-Produkten beobachtet wird, und eine rechte obere Hälfte, in der Polymerisation der Alkene stattfindet. Die Voraussage ³⁴), daß die Bildung von 1 : 1-Produkten nur möglich ist, wenn die Edukte schneller dissoziieren als die Produkte, ist damit bestätigt.

Alken RCl	 19	 20	 21	 22	 23	 24	 25
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ 6	—	—	—	(—)	—	(—)	(—)
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ 9	41%	35%	—	—	—	(—)	(—)
CH_3 $\text{Ph}-\text{CH}-\text{Cl}$ 10	52%	50%	71%	72%	—	—	(—)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 11	⁵¹ 32%	⁵² 27%	⁵¹ 65%	⁵¹ 75%	⁵³ 10%	⁵¹ —	⁵¹ —
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 12	⁵⁴ 67%	⁵⁵ 46%	⁵⁶ 93%	²³ 91%	⁵⁵ 67%	²³ —	²³ —
$\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 13	58%	65%	71%	71%	64%	58%	—
Ph_2CHCl 14	92%	85%	97%	88%	82%	75%	—
$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 15	47%	70%	60%	75%	64%	37%	—
Ph $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}-\text{Cl}$ 18	78%	65%	90%	57%	52%	84%	68%

Tabelle 4 Ausbeuten an 1 : 1-Produkten der LEWIS-Säure-katalysierten Additionsreaktion von Alkylhalogeniden mit Alkenen (Vorhersagen sind eingeklammert).

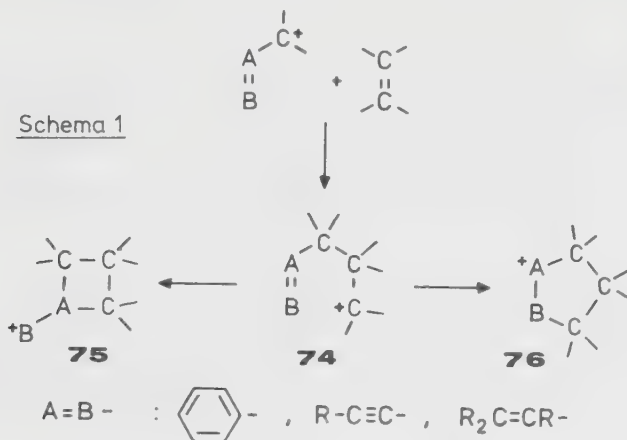
Jedoch ist diese einfache Darstellung in Tabelle 4 nur möglich, wenn die Additionsreaktionen von Tritylchlorid ausgeklammert werden. Aus den Solvolysedaten würde man ableiten, daß Tritylchlorid (16) reaktiver ist als 6 - 15 und daher mit den Alkenen 19 - 24 zu 1 : 1-Produkten führen sollte. Im Gegensatz zu dieser Erwartung polymerisiert Isopren (23), wenn es mit Tritylchlorid und $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ behandelt wird, was vortäuscht, daß Alkylchloride vom Prenyltyp reaktiver sind als Tritylchlorid. Außerdem zeigt uns der Befund, daß Tritylchlorid (16) im Gegensatz zu Cumylchlorid (13) oder Benzhydrylchlorid (14) nicht mit Isobuten (21) oder α -Methylstyrol (24) bei -78°C reagiert, daß die Solvolysegeschwindigkeit nicht der einzige Faktor ist, der die relativen Additionsgeschwindigkeiten beeinflusst.

Wir führen die geringe Reaktivität von Tritylchlorid (16) auf eine sterische Hinderung im Übergangszustand des Additionsschrittes zurück. Die Resonanzstabilisierung des Tritylkations kann nicht der Grund für dessen geringe Reaktivität sein, da α -Methoxybenzylchlorid (18), das sogar ein stabilisierteres Carbeniumion bildet, schnell mit allen Alkenen 19 - 25 reagiert.

Die Auswirkungen sterischer Effekte sind auch in anderen Fällen zu beobachten. Die 10% ige Differenz der Solvolysegeschwindigkeiten von tert.-Butylchlorid (9) und α -Phenylethylchlorid (10) erklärt nur schwer, daß 10 mit Isobuten und Styrol in guten Ausbeuten zu den 1 : 1-Produkten führt, 9 dagegen nicht. Plausibler erscheint die Annahme, daß der Angriff des sekundären 1-Phenylethylkations an ein Olefin sterisch weniger behindert ist als der Angriff des tert.-Butylkations. Jedoch zeigt uns die klare Trennung durch

die Diagonale der Tabelle 4, daß sterische Effekte oft vernachlässigt werden können. Der Grund dafür ist, daß die Solvolysedaten in Tabelle 1 einen Bereich von 12 Zehnerpotenzen umfassen, entsprechend 11 kcal/mol bei -78°C . Deshalb müssen sterische Effekte nur beachtet werden, wenn sterisch anspruchsvolle Systeme eingesetzt werden oder wenn Systeme mit ähnlichen Solvolysegeschwindigkeiten verglichen werden.

Addiert man nach dem obigen Syntheseprinzip ungesättigte Carbeniumionen an CC-Mehrfachbindungen, so erhält man zunächst die Kationen 74, die intramolekulare Folgereaktionen unter Bildung von 75 und 76 eingehen können. Dies stellt eine einfache Synthesemethode für Carbocyclen dar. (Schema 1).



Am intensivsten wurden bisher die Additionsreaktionen von Alkenylkationen ^{23, 57)} und Alkylkationen ⁵⁸⁾ studiert. Aber auch über die Bildung linearer und cyclischer Produkte bei der Addition von Ben-

zylkationen an Alkene und Alkine wurde schon berichtet. ⁴⁹⁾ Auf diese Weise sollte es auch möglich sein, zu einigen für Moschus-Riechstoffe wichtigen Indanen zu gelangen. Addieren wir in gleicher Weise Benzylkationen an Diene, so sollte durch anschließende intramolekulare Cyclisierung die Bildung von Benzocycloheptenen möglich sein. Diese Fünf- und Siebenringbildung am Aromaten soll im Folgenden genauer untersucht werden.

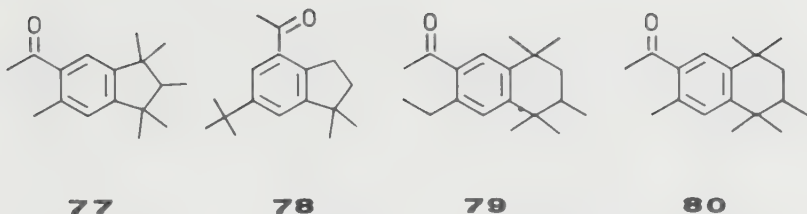
II. Cyclisierungen der α -Arylalkylcarbeniumion-Additionsprodukte

1. Fünfring-Synthesen (Moschus-Riechstoffe)

Es wurde behauptet, daß ohne Verwendung von Moschus kein wirklich erfolgreiches Parfüm komponiert werden kann. ⁵⁹⁾ Das gilt für das einfachste Eau de Cologne bis zum feinsten und kultiviertesten orientalischen Parfüm. Früher waren die Parfümeure bei der Verwendung von Moschus-Fixativen abhängig von den natürlichen Quellen. Das teuerste war das Tonquin-Moschus des asiatischen Moschus-Hirsches.

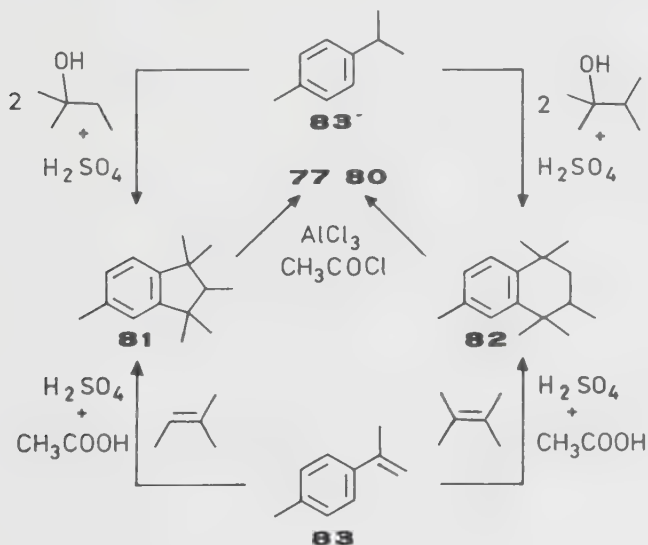
In den letzten Jahren wurden vier Derivate von bicyclischen aromatischen Moschus-Riechstoffen für die Parfüm-Industrie wichtig: Phantolid ⁺ (77), Celestolide ⁺⁺ (78), Versalide ⁺⁺⁺ (79) und Tonalid ⁺ (80).

Handelsnamen der ⁺ Polak's Frutal Works, der ⁺⁺ International Flavors and Fragrances und der ⁺⁺⁺ Givaudan Corporation



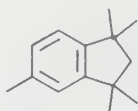
Ihr großer Erfolg ist auf den ausgezeichneten Geruch und ihre guten Eigenschaften als Fixative zurückzuführen, in denen sie den natürlichen makrocyclischen Moschus-Riechstoffen nicht nachstehen. Auch spielt ihre Unempfindlichkeit gegenüber Laugen und Licht und ihr günstiger Preis eine wichtige Rolle. Methoden zu ihrer Darstellung finden sich in der Patentliteratur ⁶⁰⁾, deren Prüfung zeigte, daß die Entdecker zur damaligen Zeit noch keine Vorstellung von der Struktur dieser Verbindungen hatten.

Die übliche Darstellung von 77 und 80 erfolgt nach Schema 2.

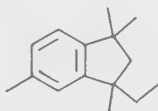


Schema 2 Darstellung von Phantolid (77) und Tonalid (80).

Dabei erhält man bei der Umsetzung von Amylalkohol mit p-Cymol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in 76% Ausbeute ein Gemisch der drei Indankohlenwasserstoffe 81, 84 und 85, das getrennt werden mußte. ⁶¹⁾



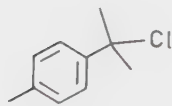
84



85

Ein anderes technisches Verfahren ⁶²⁾ bedient sich eines Montmorillonit-Katalysators und liefert ausgehend von Cumol und Isobuten bei 125 - 175°C und 15 - 35 b in 32 - 37% Ausbeute das Indan 84.

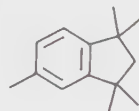
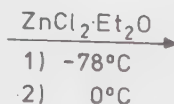
Da diese Indane nun großes synthetisches Interesse haben, die Produkte nach obigen Verfahren jedoch stark verunreinigt sind und in geringen Ausbeuten anfallen, wollten wir die Anwendbarkeit unseres Verfahrens demonstrieren. Unter milden Reaktionsbedingungen ($\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ -Katalyse, -78°C bis +25°C) gelangten wir in hohen Ausbeuten zu den Indanen 84, 86 und 81.



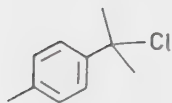
87



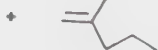
21



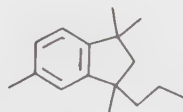
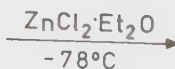
84



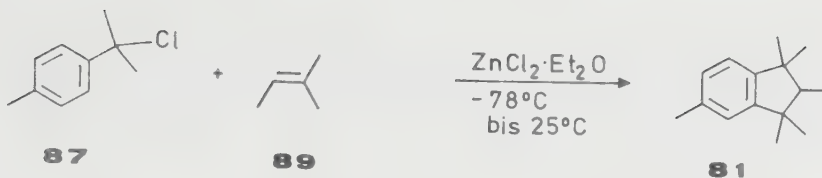
87



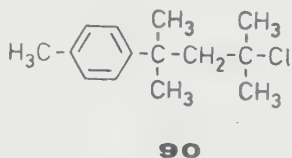
88



86

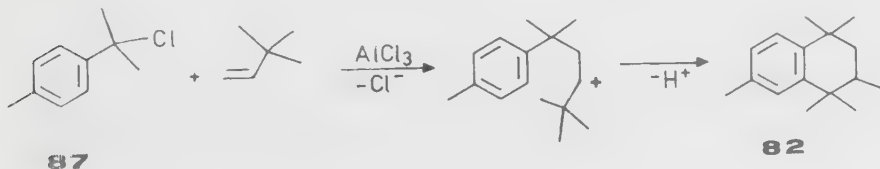


Diese Indane ließen sich einfach acetylieren. Bei der Reaktion von p-Methylcumylchlorid mit Isobuten isolierten wir zunächst das lineare Zwischenprodukt 90 in 93% Ausbeute. Jedoch sollte auch hier analog den Synthesen mit 2-Methyl-2-buten oder 2-Methyl-1-penten



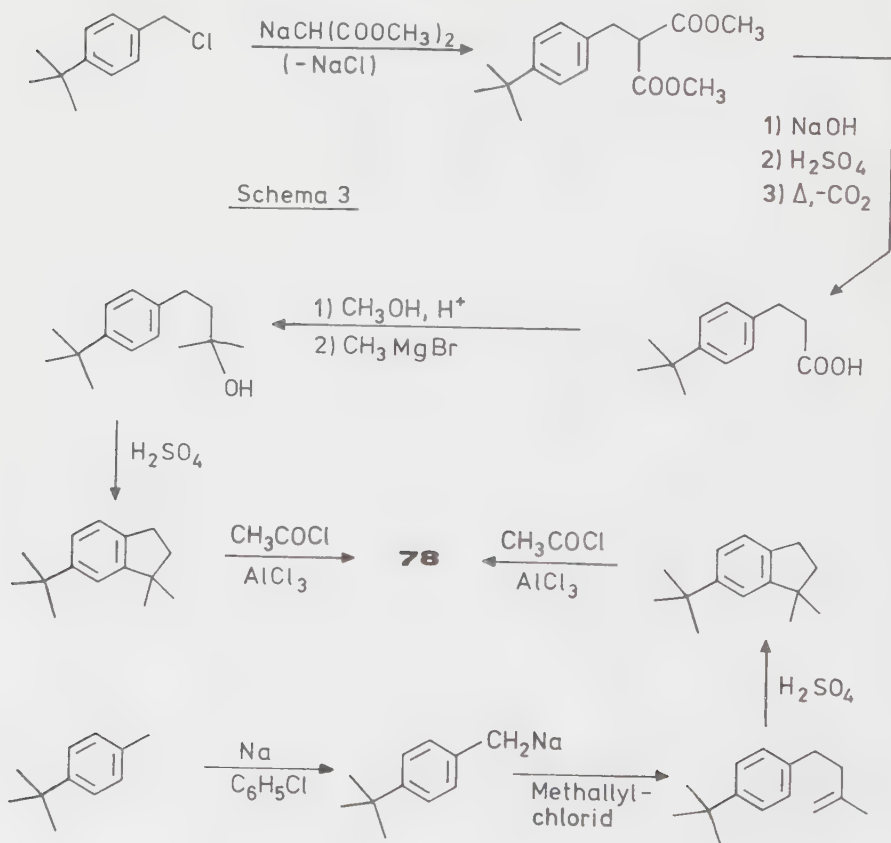
die Reaktion im Eintopfverfahren möglich sein: Zugabe von 87 zu einer Mischung von Olefin, Katalysator und Methylenchlorid bei -78°C und langsames Aufwärmen auf $0 - 25^{\circ}\text{C}$.

Das anfangs erwähnte Tonalid (80) wurde bereits unter den Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung hergestellt.⁶³⁾ Umsetzung von p-Methylcumylchlorid mit 3,3-Dimethyl-1-buten führt unter AlCl_3 -Katalyse und 1,2-Methylverschiebung zum Tetralin 82, das leicht acetyliert werden kann. Eine ebenfalls patentierte Metho-

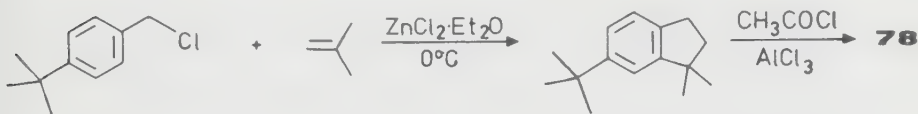


de ⁶⁴) beschreibt die Synthese von 82 durch Umsetzung von α -Methylstyrol und 2,3-Dimethyl-1-buten bei 90 - 120°C an einem Amberlyst 15 Katalysator.

Für die Synthese von Celestolide (78) werden zwei Reaktionswege vorgeschlagen ^{65, 66}) (Schema 3).

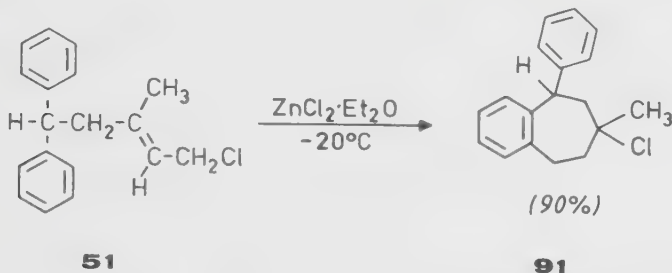


Unter Bedingungen, die die Cyclisierung begünstigen (Temperaturen zwischen 0 und 25°C und stärkere LEWIS-Säure wie SnCl_4) könnte die Addition von p-tert.-Butylbenzylchlorid an Isobuten unter HCl-Eliminierung und anschließender Acetylierung zum Produkt 78 führen. Bei dieser Additionsreaktion würde es sich nach unserem Prinzip aber bereits um einen Grenzfall handeln und die Bildung des Indans wäre zur Produktstabilisierung notwendig.



2. Siebenring-Synthesen

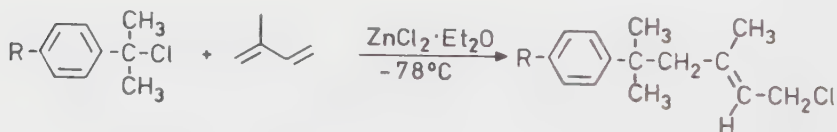
Bereits in meiner Diplomarbeit beobachtete ich, daß das 1 : 1-Additionsprodukt 51 aus Benzhydrylchlorid (14) und Isopren (23) bei -20°C unter $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Katalyse in fast quantitativer Ausbeute in das Benzocyclohepten 91 übergeht. ³⁶⁾



Daher bot es sich an, zu testen, ob dies ein allgemeines Verfahren zur Synthese von Benzocycloheptenen darstellt. Aufgrund des relativ komplexen ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung 91 wurden weitere Cyclisierungs-

versuche, um zu einfacher zu interpretierenden Ergebnissen zu gelangen, mit unsubstituierten und methylsubstituierten Cumylchloriden unternommen. Um den freiwerdenden Chlorwasserstoff zu binden, führten wir die Cyclisierung unter Zusatz einer schwachen Base (ZnO) durch.

Auf diese Weise gelangten wir über die (isolierten) acyclischen 1 : 1-Additionsprodukte des Cumylchlorids und p-Methylcumylchlorids zu den 1,2-Benzocyclo-1,4-heptadienen 93 und 94. Die Ausbeuten an 93 und 94 sind nicht optimiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts erkennt man kaum weitere Produkte, so daß sich die Ausbeute an isoliertem Material noch beträchtlich steigern lassen sollte.



13, 87 23

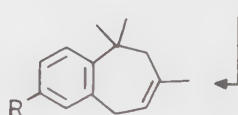
R = H, CH₃

R = H : 64% **43**

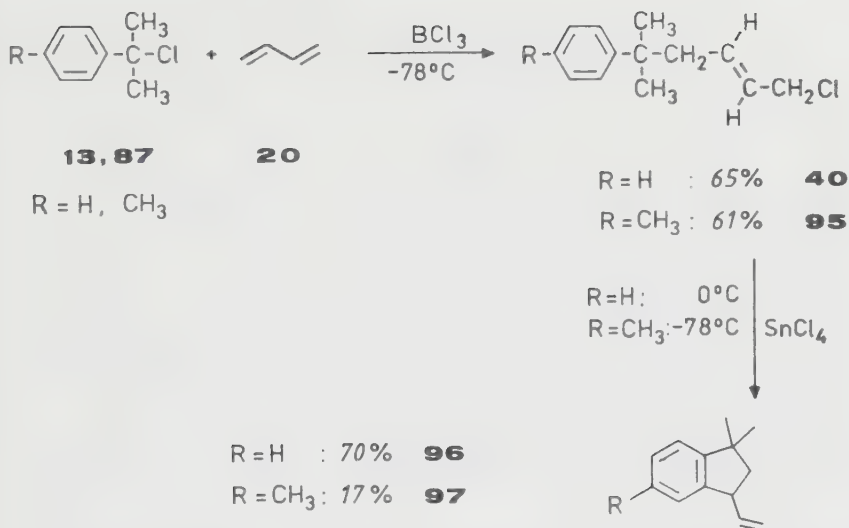
R = CH₃ : 51% **92**

93 R = H (42%)

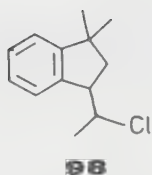
94 R = CH₃ (35%)



Die Cyclisierung der linearen Additionsprodukte von Cumyl- und p-Methylcumylchlorid an Butadien erfordert eine starke LEWIS-Säure wie SnCl₄. Dabei entsteht jedoch nicht das Benzocycloheptadien, sondern es tritt Cyclisierung zum Indan 96 und 97 ein. Das Produkt 95 konnte

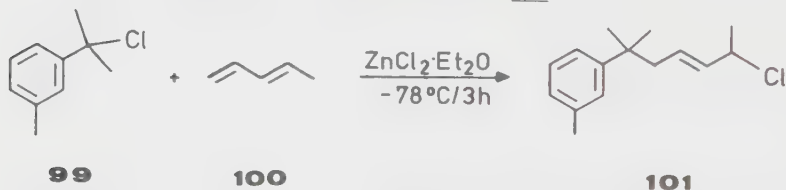


bei 0°C und verschiedenen Reaktionszeiten mit diversen LEWIS-Säuren nicht zu einem einheitlichen Produkt cyclisiert werden. Wir beobachten entweder keine Umsetzung oder erhalten ein komplexes Gemisch nicht identifizierter Produkte. Dagegen erhalten wir nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ca. 17% 97, wenn wir die Reaktion bei -78°C in Gegenwart von SnCl_4 durchführen. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß die zusätzliche Methylgruppe am Aromaten bei höheren Temperaturen die Zersetzung von 95 erleichtert. Das Indan 96 läßt sich dagegen bei 0°C nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in ca. 70% Ausbeute synthetisieren. Erhöht man allerdings hier die Reaktionszeit und verwendet man TiCl_4 als LEWIS-Säure, so geht auch hier die Ausbeute des Indans auf 15% zurück, wobei wir allerdings die Bildung des Indans 98 beobachten.

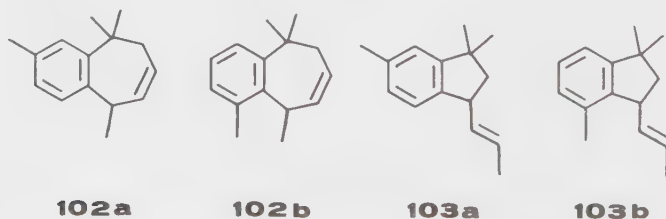


Eine endgültige Deutung dieses Ergebnisses steht noch aus.

Setzt man m-Methylcumylchlorid mit Piperylen (100) um, so gelangt man in 73% Ausbeute zum Additionsprodukt 101, das bei 0°C in ein



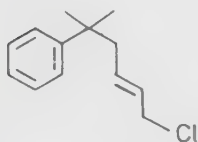
Isomerengemisch cyclischer Produkte überführt werden kann. Dabei ist theoretisch die Bildung der Benzocycloheptene 102a und 102b und der Indane 103a und 103b möglich.



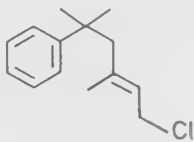
Die Intensitäten und Multiplizitäten im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Einklang mit den Cyclisierungsprodukten; jedoch treten alle Signale in den Spektren paarweise auf, woraus geschlossen werden darf, daß nur zwei der vier möglichen Produkte vorliegen. Entkoppelt man im ^1H -NMR-Spektrum die olefinischen Protonen, so werden die Methyldoublets bei 1.69 und 1.73 ppm hiervon beeinflusst. Eine Ent-

kopplung des Protons bei $\delta = 3.72$ führt zum Verschwinden der Aufspaltung eines Vinylprotons. Ferner wird hierbei im Bereich der Methylengruppe, die teilweise von Methylgruppen verdeckt ist, eine Kopplungskonstante von 9 Hz unterdrückt. Beide Befunde deuten auf die Indane 103a und 103b. Ebenfalls für die Indane spricht die intensivste Bande im IR-Spektrum bei 970 cm^{-1} , die mit einem trans-Olefin vereinbar ist. Die zwei Methylresonanzen bei 17.64 und 17.77 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum, die den Propenylgruppen der Isomeren zugeordnet werden können ⁵⁸⁾ gehen nach der Hydrierung in zwei n-Propylgruppen über, die die charakteristischen Signale bei 14.26 bzw. 14.41, 21.39 (entartet) und 37.52 (entartet) ppm zeigen.⁶⁷⁾ Dieser Befund läßt darauf schließen, daß wir es nicht mit einem Gemisch von Sieben- und Fünfring zu tun haben, sondern daß die Isomeren 103a und 103b vorliegen.

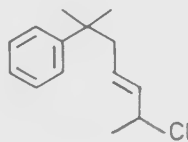
Bei allen oben beschriebenen Cyclisierungsversuchen der linearen Additionsprodukte mit Butadien, Isopren und Piperylen sollte prinzipiell die Sieben- und die Fünfringbildung möglich sein, da nach den BALDWIN-Regeln ⁶⁸⁾ sowohl der 5-exo-trig- als auch der 7-endo-trig-Fall für die Cyclisierung günstig ist. Da die 1,4-Additionsprodukte in der E-Konfiguration vorliegen (104, 105, 106), ist



104

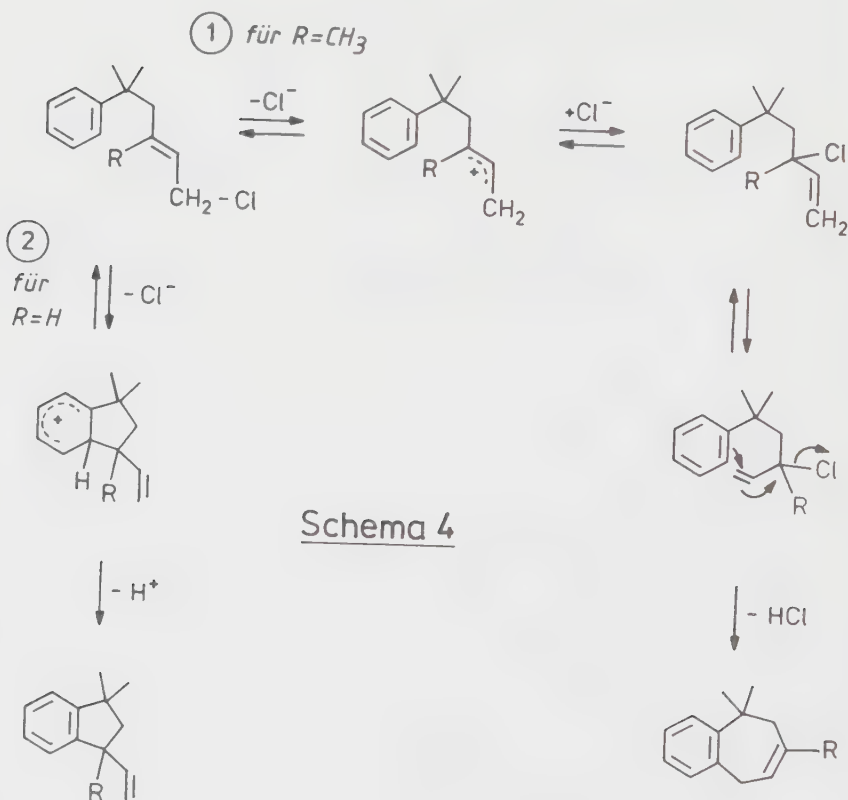


105



106

eine Isomerisierung über das 1,2-Additionsprodukt notwendig, um zu den für die Siebenringbildung erforderlichen endo-Verbindungen zu kommen. (Schema 4)



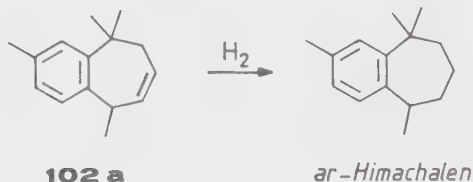
Die Solvolysedaten (Tabelle 5) zeigen uns, daß im Falle $R = CH_3$ (Additionsprodukt mit Isopren (105)) der Weg 1 nach Schema 4

Allylchlorid	m	k_1
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$	0.61	$1.6 \cdot 10^6$
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CH}_2\text{Cl}$	0.98	$9.0 \cdot 10^8$
$(\text{CH}_3)\text{CH=CH-CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	1.00 ^{a)}	$6.5 \cdot 10^9$

Tabelle 5 Solvolysekonstanten k_1 der hier betrachteten Allylchloride in 80% wäbr. Ethanol bei 25°C. m-Werte und rel. Solvolysekonstanten $k_1 \text{ rel}$ (44.6°C/50% EtOH) aus Lit. ²⁷⁾; Umrechnung auf 25°C und 80% EtOH mit ARRHENIUS- und MY-Gleichung a) als Näherung $m = 1$ verwendet.

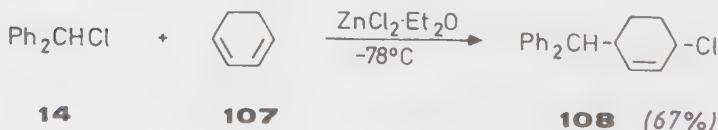
(Dissoziation und Isomerisierung) leichter möglich sein sollte als für $R = H$. Wir kommen also zum 1,2-Additionsprodukt und der Ringschluß zum Benzocyclohepten ist möglich. Da im Falle $R = H$ das monoalkylierte Allylsystem 104 nur schwer dissoziiert, kann hier Cyclisierung nur unter anchimärer Beteiligung des Arylrestes stattfinden, womit direkt der Fünfring entsteht (Weg 2). Da im Falle des Cyclisierungsversuchs von 106 (Additionsprodukt mit Piperylen), das nach Tabelle 5 sogar eine höhere Solvolysekonstante als das Chlorid 105 haben sollte, trotz der Isomerisierungsmöglichkeit über den Weg 1 nur der Fünfring gebildet wird, läßt darauf schließen, daß im Falle des Chlorids 105 außer den Solvolysedaten auch sterische Effekte für die Siebenringbildung verantwortlich sind. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß im Falle des Piperylenadditionsproduktes im Gegensatz zur Addition an Butadien und Isopren das

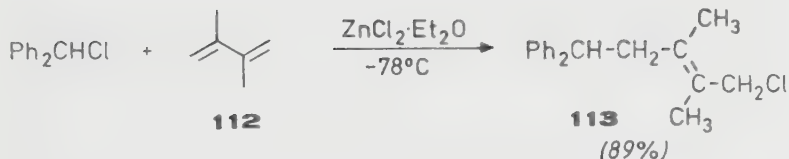
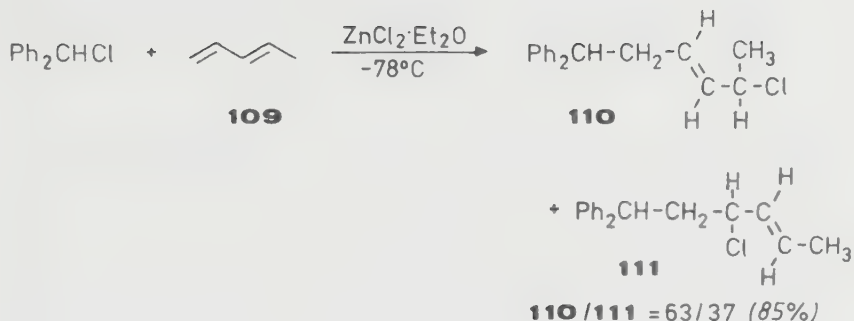
m-Methylcumylchlorid verwendet wurde, was jedoch auf die gefundenen Ergebnisse keinen Einfluß haben sollte. Dieses Chlorid wurde deshalb gewählt, da sich im Falle der Siebenringbildung eine einfache Synthesemöglichkeit für das Sesquiterpen ar-Himachalen eröffnet hätte.



Benzocycloheptene sind nach unserer Methode bei 0°C unter Verwendung einer starken LEWIS-Säure wie SnCl_4 aus den acyclischen Additionsverbindungen von Alkylhalogeniden und substituierten 1,3-Dienen darstellbar, wenn der oder die Substituenten das Allylkation stabilisieren und damit die Isomerisierung zum 1,2-Additionsprodukt ermöglichen und wenn ein Substituent die Bildung des Fünfrings sterisch behindert.

Zu nicht ganz eindeutigen Ergebnissen kamen wir bei den Cyclisierungsversuchen der Additionsverbindungen von Benzhydrylchlor-





rid an 1,3-Diene. Während die 1 : 1-Additionsprodukte 108, 110 und 113 in guten Ausbeuten zugänglich waren, konnten die bei den Cyclisierungsversuchen entstehenden Produktgemische nicht identifiziert werden. In allen Fällen findet man jedoch nicht mehr die acyclischen Verbindungen im ^1H -NMR-Spektrum. Beim Versuch, 113 zu cyclisieren, zeigt das Massenspektrum bei 286 und 284 den Molekülpeak der 1 : 1-Additionsverbindung mit dem typischen Isotopenmuster einer Monochlorverbindung. Gegen eine acyclische Verbindung spricht der bei $m/e = 167$ vergleichsweise kleine Peak mit nur 5%. Dieser Benzhydrylpeak tritt bei sämtlichen acyclischen Additionsprodukten von 14 als 100%-Peak auf. Es liegt

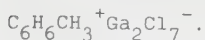
demnach eine cyclische Verbindung vor. Weitere Aussagen können jedoch bisher noch nicht gemacht werden.

C. KINETISCHE MESSUNGEN AN ADDITIONSREAKTIONEN VOM
FRIEDEL-CRAFTS-TYP

Zum Thema FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen sind in der Literatur neben einigen konkurrenzkinetischen Messungen nur wenige direkte kinetische Messungen bekannt, die sich mit Benzylierungs- oder Methylierungsreaktionen an verschiedenen substituierten Aromaten befassen. (H. C. BROWN und G. A. OLAH ^{70, 71}). In diesen Arbeiten wurde versucht, den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution aufzuklären und die Reaktivitäten verschiedener LEWIS-Säuren abzuschätzen. Die Alkylierung von Aromaten ließ sich jedoch nur schwer kinetisch verfolgen.

S. U. CHOI und H. C. BROWN ⁶⁹) versuchten, die Geschwindigkeit der Alkylierung durch Verfolgung der HCl-Bildung in der Gasphase zu bestimmen, erhielten jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse. So entschied man sich zehn Jahre später, ⁷⁰) die Gallium-III-chlorid katalysierte Methylierung von Benzol bei -35.6°C zu verschiedenen Zeitintervallen abubrechen und das Produktgemisch gaschromatographisch zu untersuchen. Das Reaktionsgemisch wurde dazu mit flüssigem Stickstoff eingefroren und bei -78°C Ether zugesetzt, um das Gallium-III-chlorid unwirksam zu machen. Bei der gaschromatographischen Analyse gab es erhebliche Schwierigkeiten, da aufgrund des großen Überschusses an Methylierungsagens Mehrfachalkylierung stattfand. Um dies zurückzudrängen, ließ man nur 10% Umsatz zu. Man konnte nur das System Gallium-III-chlorid/Methylchlorid vermessen, da Lösungen von höheren Al-

kylhalogeniden in Gegenwart von Gallium-III-chlorid zur Isomerisierung und Dehydrohalogenierung neigen. Ferner fand man eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten zum Schluß der Reaktion. Als Grund wurde katalytische Inhibition durch σ -Komplexbildung vermutet. Es gab Hinweise auf die Bildung eines Komplexes



G. A. OLAH und Mitarbeiter ⁷¹⁾ untersuchten bei 25°C die Benzylierung von Benzol und Toluol mit verschiedenen substituierten Benzylchloriden in Gegenwart einer großen Zahl von LEWIS-Säuren. Die Reaktion durfte für diese Messungen nicht diffusionskontrolliert sondern nur unter kinetischer Kontrolle verlaufen und keine thermodynamisch bevorzugten Nebenreaktionen wie Transalkylierung und Isomerisierung eingehen, und es durfte kein Halogenaustausch zwischen Benzylchlorid und Katalysator stattfinden. Dann lieferte für eine gegebene FRIEDEL-CRAFTS-Benzylierung die intermolekulare Selektivität ($k(\text{Toluol})/k(\text{Benzol})$) ein genaues Abbild der Aktivität des Katalysators. Sehr aktive Katalysatoren wie die Aluminiumhalogenide, Gallium-III-chlorid, Zirkon-IV-chlorid etc. konnten nicht vermessen werden. Es wurden größere Mengen von *m*-Methyldiphenylmethan und Dimethyldiphenylmethan beobachtet, die auf Isomerisierung und Transalkylierung deuteten. Ein weiterer Nachteil war, daß die Katalysatoren im System teilweise heterogen vorlagen und wie bei H. C. BROWN sich die katalytische Aktivität während der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion änderte.

Mit schwächeren LEWIS-Säuren wie Titan-IV-chlorid, Antimon-V-chlorid/Nitromethan und Aluminiumchlorid/Nitromethan führten die Au-

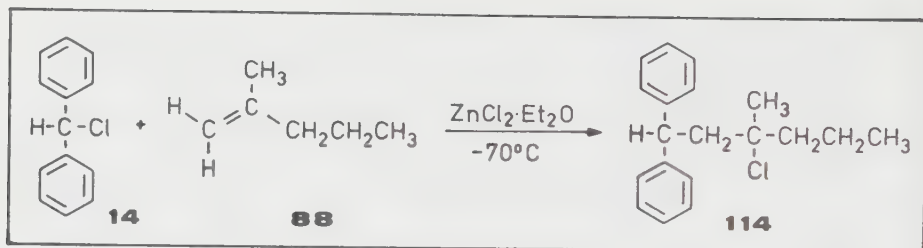
toren direkte kinetische Messungen nach der Probenzieh-Methode durch, um die Konkurrenzdaten zu überprüfen. Verunreinigungen wie Feuchtigkeitsspuren störten die Messungen jedoch erheblich. Deshalb wurden zu Anfang der Reaktion definierte Mengen Wasser zugesetzt, um reproduzierbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten.

Im Rahmen dieser konkurrenzkinetischen Messungen wurden ca. 40 LEWIS-Säuren untersucht und nach ihrer Aktivität in der Benzylie-
rungsreaktion in vier Kategorien eingeteilt: A, sehr aktive Katalysatoren, die auch intra- und intermolekulare Isomerisierung mit sich brachten; B₁ und B₂, mäßig aktive und schwache Katalysatoren, bei denen keine Isomerisierung beobachtet wurde; C, sehr schwache oder inaktive Katalysatoren. In diese Gruppe wurde auch Zinkchlorid eingeordnet.

Die von uns untersuchte Zinkchlorid-Etherat katalysierte aliphatische Alkylierung findet im Gegensatz zu der oben diskutierten Alkylierung von Aromaten nicht unter Chlorwasserstoff-Eliminierung statt. Wir haben es hier mit einer reinen Additionsreaktion zu tun, die nicht von den oben erwähnten Nebenreaktionen begleitet wird, so daß eine relativ einfache kinetische Untersuchung möglich wird.

I. KINETISCHE METHODE

Bei unserer kinetischen Untersuchung der LEWIS-Säure katalysierten Alkylierung von Olefinen fiel die Wahl auf das System Benzhydrylchlorid / 2-Methyl-1-penten unter der Katalyse von Zinkchlorid-Etherat.



Benzhydrylchlorid schien für diese Messungen zum einen deshalb geeignet, weil es sich aufgrund seiner relativ hohen Solvolysenkonstanten an eine große Zahl unterschiedlich reaktiver Olefine addieren ließ (s. Tab. 3), zum anderen wurde mit dem Katalysator Zinkchlorid-Etherat keine Isomerisierung beobachtet und zum dritten sollten die Ergebnisse mit den in unserer Gruppe durchgeführten konkurrenzkinetischen Messungen ⁷²⁾ verglichen werden können. 2-Methyl-1-penten wurde als Olefin gewählt, da sich bei den präparativen Arbeiten herausstellte, daß bei fast allen Additionsreaktionen Isobuten am saubersten, meist in quantitativer Ausbeute, reagiert, als Gas jedoch für kinetische Messungen etwas schwierig zu handhaben ist. Dagegen besitzt 2-Methyl-1-penten ein ähnliches Reaktionsverhalten wie Isobuten, läßt sich jedoch wegen seines Siedepunktes bei 62°C einfacher einwiegen. Mit Benzhydrylchlorid reagiert es quantitativ zum 3-Chlor-3-methyl-1,1-diphenylhexan. Als LEWIS-Säure sollte zunächst Zinkchlorid-Etherat genau untersucht werden, da es sich bei unseren präparativen Arbeiten als milder und dennoch wirksamer Katalysator erwies.

Die kinetischen Messungen wurden in einem großvolumigen Ultrakryomaten bei -70°C bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.2^\circ\text{C}$

durchgeführt. Nach der Mischung von Katalysatorlösung, Standardlösung, Olefinlösung und Methylenchlorid wurde mit Benzhydrylchlorid gestartet und zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit die Methode der diskontinuierlichen Messung gewählt. Man entnahm dem Reaktionsgemisch nach definierten Zeitintervallen Proben mittels einer mit wenigen ml konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung gefüllten Spritze und bestimmte mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie die Produktzunahme und Eduktabnahme gegen einen internen Standard. Um die graphische Auswertung zu erleichtern, wurde die Reaktionskinetik nach pseudo-erster Ordnung vermessen. In der Regel fand hier das 2-Methyl-1-penten als Überschußkomponente mit zehnfacher Konzentration gegenüber Benzhydrylchlorid Verwendung. Die Konzentration an Edukten mußte mit 0.035 mol Benzhydrylchlorid/l bzw. 0.350 mol Olefin/l relativ hoch gewählt werden, da wir hier von der Nachweisempfindlichkeit unseres Detektionssystems diktiert wurden. Als interner Standard erschien uns Nitrobenzol am geeignetsten, da es aufgrund seiner hohen UV-Absorption in einer Verdünnung von 0.003 mol/l eingesetzt werden konnte. Als Katalysator erwies sich eine Konzentration von 0.104 mol Zinkchlorid/l bei variablen Ethermengen geeignet. Reaktionen mit Halbwertszeiten ab 10 sec konnten so kinetisch gut verfolgt werden. Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie durchgeführt.

Aufgrund der Invarianz einer Kinetik erster bzw. pseudo-erster Ordnung konnte durch eine halblogarithmische Auftragung des Verhältnisses Eduktchlorid zu Standard gegen die Zeit t die Ge-

schwindigkeitskonstante k_{obs} ermittelt werden. Um den Fehler der gemessenen Geschwindigkeitskonstante besser abschätzen zu können, wurde zu der graphischen Auswertung eine lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

Die Genauigkeit bzw. die Reproduzierbarkeit der oben beschriebenen Meßmethodik konnte als recht gut bezeichnet werden. Die Abweichung bei Doppelbestimmungen betrug weniger als 7%, meistens jedoch weniger als 4%. Beim Vergleich der Auswertungen nach Produktzunahme oder Eduktabnahme fanden wir Abweichungen bis zu 16%. Wir entschieden uns, solange Benzhydrylchlorid nicht im Überschuß eingesetzt wurde, für die Auswertung der zeitlichen Abnahme der Benzhydrylchlorid-Konzentration.

II. Einfluß der LEWIS-Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit

1. Zinkchlorid-Etherat als LEWIS-Säure

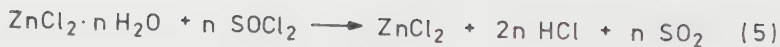
Da Zinkchlorid-Etherat die in unserem Arbeitskreis seit Jahren am häufigsten verwendete LEWIS-Säure ist, sollte dieses Katalysatorsystem zunächst einmal eingehender untersucht werden. Im folgenden betrachten wir, welche Einflüsse Verunreinigungen (Feuchtigkeit), die Etherkonzentration, die Zinkchloridkonzentration und die Gesamtkatalysatorkonzentration (bei konstantem Molverhältnis Ether/Zinkchlorid) auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Addition Benzhydrylchlorid an 2-Methyl-1-penten haben und nach welcher Ordnung der Katalysator in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

1.1. Wassereinfluß

Obwohl FRIEDEL und CRAFTS in ihrer Originalarbeit die Verwendung von "wasserfreiem" Aluminiumchlorid in organischen Reaktionen beschrieben haben, erscheint es notwendig, darauf hinzuweisen, daß die Arbeiten, bei denen wirklich mit absolut wasserfreiem Aluminiumchlorid gearbeitet wurde, dünn gesät sind.

Wie wir wissen, ist es sehr schwierig, Metallhalogenide vom LEWIS-Säure-Typ, wie Aluminiumchlorid, Eisen-III-chlorid oder Bortrifluorid wie auch jedes andere katalytisch wirksame Metallhalogenid in wirklich wasserfreiem Zustand zu bekommen. Selbst wenn man das trockene Salz besitzt, muß bei der Zugabe zur Reaktionsmischung äußerste Sorgfalt und Vorsicht angewendet werden, um die Reaktion wirklich unter Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Das war zur Pionierzeit der FRIEDEL-CRAFTS'schen Arbeiten unmöglich und ist erst beim heutigen Laborstandard überhaupt durchführbar.

Es ist sehr schwierig, reines Zinkchlorid darzustellen. Dehydratisierung von Zinkchlorid durch wiederholte Sublimation ist nicht vollständig erreichbar, da geringe Mengen von basischen Zinkchloriden ohne Zersetzung mitsublimieren ⁷³). Ebenso sind Verunreinigungen von Zinkoxid flüchtig. Eine Möglichkeit, zum wasserfreien Zinkchlorid zu kommen, ist durch Reaktion von reinstem Zink (99.999%) mit trockenem reinem Chlorwasserstoff bei 700°C ⁷³). Ferner soll auch das Kochen von Zinkchlorid mit Thionylchlorid unter Rückfluß gemäß der Gleichung 5 ^{74a}) und die



Umsetzung von reinstem Zink mit trockenem Chlorwasserstoff in absolutem Ether ^{74b)} zum Ziel führen.

Ähnliche Schwierigkeiten wie beim Zinkchlorid bestehen auch bei der Herstellung von Aluminiumchlorid und anderen wasserfreien Salzen von LEWIS-Säuren. Selbst ein Gas wie Bortrifluorid, das normalerweise einfacher im trockenen Zustand herzustellen sein sollte, erforderten zur Reinigung, wie EVANS und POLANYI ⁷⁵⁾ zeigten, monatelange Arbeit. Wiederholte Tieftemperaturdestillation im Vakuum über Natrium führte schließlich zur Darstellung der wasserfreien Komponente.

Aufgrund der oben angeführten Tatsachen ist es offensichtlich, daß weder die Arbeiten von FRIEDEL und CRAFTS noch die folgenden Arbeiten, die erfolgreich mit Aluminiumchlorid oder verwandten Katalysatorsystemen durchgeführt wurden, unter wirklich wasserfreien Bedingungen stattfanden, obwohl immer darauf hingewiesen wurde, daß unter "vollständigem Feuchtigkeitsausschluß" gearbeitet wurde. Eine Ausnahme bilden vereinzelte physikalisch chemische Arbeiten. ⁷⁶⁾

Man fand jedoch, daß die Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren die Reaktion beschleunigt. Besonders bei Additionen an die olefinische Doppelbindung führten Feuchtigkeitsspuren zu guten Ergebnissen. Erst eine geringe Menge von Wasser oder Chlorwasserstoff initiiert die Reaktion. Es wird die Löslichkeit des Katalysators

im Lösungsmittel erhöht. Man beobachtete jedoch auch, daß eine große Menge Wasser den Katalysator infolge Zersetzung schwächt oder ganz zerstört. Ferner ist bekannt, daß durch Wasser der Ligandenaustausch am Zentralatom im Metallhalogenid-Donor-Komplex beschleunigt wird⁷⁷⁾ und dadurch eine genaue Messung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr möglich sein sollte.

Da der Wassereinfluß, wie oben gezeigt, eine ganz erhebliche Rolle bei LEWIS-Säure katalysierten Alkylierungen spielt, sollte auch in unserem System zunächst der Wassereinfluß auf das Katalysatorsystem getestet werden. Dazu fand das wasserfreie Zinkchlorid p. A. der Firma MERCK mit maximal 1% Zinkoxid-Gehalt Verwendung, das vor Gebrauch 48 Stunden bei 160°C und 0.01 Torr getrocknet wurde. Nach Zugabe definierter Mengen Wasser wurde sodann die Geschwindigkeit der Standardreaktion ermittelt. Dabei wurden teilweise Doppelbestimmungen durchgeführt, die bis zu 15% voneinander abwichen. Die bei dieser Versuchsreihe gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Wasserkonzentration ist in Abb. 2 dargestellt.

Im vermessenen Bereich von 0 bis 57 mmol Wasserzusatz/l finden wir im Rahmen der Meßgenauigkeit eine lineare Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Menge Wasser. Über diesen Bereich hinaus konnte nicht gemessen werden, da das System dann nicht mehr homogen ist. Die relativ große maximale Abweichung von 14% von der Geraden ist möglicherweise durch die Tatsache zu erklären, daß diese Meßreihe zu Beginn durchgeführt wurde, als die Arbeitstechnik noch nicht optimal war. Im Gegen-

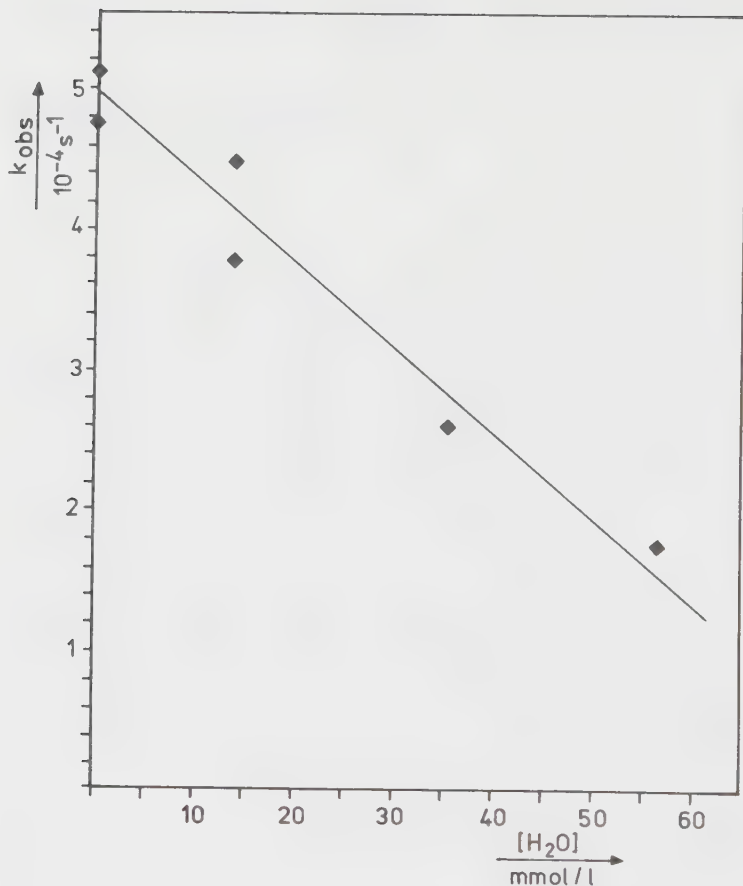


Abb. 2 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} von der Wasserkonzentration bei einer ZnCl_2 -Konz. von 105 mmol/l.

satz zu den Literatur-Befunden der Alkylierung von Aromaten finden wir bei Anwesenheit von Wasser eine Verlangsamung bei der Alkylierung von Olefinen. Offensichtlich blockiert hier ein Wassermolekül (Wasser liegt im Unterschuß gegenüber Zinkchloro-

rid vor) als Donor eine Koordinationsstelle am Zentralatom Zink. Die hemmende Wirkung von Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die von Ether. Fügt man nämlich der Lösung von 7.34 mmol Zinkchlorid und 21.7 mmol Ether in Methylenchlorid 4.00 mmol Wasser zu, so finden wir eine Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = 1.72 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, die fast identisch ist, wie wenn diese Zinkchloridmenge in Gegenwart von 25.7 mmol (= 21.7 + 4 mmol) Ether eingesetzt wird ($k_{\text{obs}} = 1.83 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Abb. 6).

Verschiedene Chargen an kommerziellem Zinkchlorid unterschieden sich - trotz gleicher Nachbehandlung - in ihrer Aktivität um 46% (Einfluß auf k_{obs}). Selbstbereitetes Zinkchlorid (aus Zink und Chlorwasserstoff in Ether) war um 20% aktiver als das beste gekaufte Produkt. Da Abb. 2 zeigt, daß bei Variation des Wasser/Zinkchlorid-Verhältnisses von 0.14 auf 0.54 lediglich eine Änderung von $k_{\text{obs}} = 4.98 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ auf $1.58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ resultiert, kann dieser Unterschied nicht auf den verschiedenen Wassergehalt zurückgeführt werden.

Da Wasser als Inhibitor des Katalysatorsystems reagiert, ist eine die Ergebnisse verfälschende zusätzliche Katalyse durch Feuchtigkeitsspuren ausgeschlossen. Man sollte jedoch unter definierten "wasserfreien" Standardbedingungen arbeiten, da Wasser anstelle von Ether als Donor fungieren kann.

1.2. Ether- und Zinkchlorid-Einfluß

MAYR ²³⁾ unternahm die ersten Versuche, die LEWIS-Säure kataly-

sierte Alkylierung von Olefinen mit Zinkchlorid durchzuführen, am System Alkinyllchlorid/Cyclopentadien in Methylenchlorid unter Bedingungen der heterogenen Katalyse bei 20°C, da die Verwendung von Titan-IV-chlorid, Zinn-IV-chlorid und Aluminiumchlorid zur Polymerisation des Diens führte. Nach einer 10 - 30 minütigen Induktionsperiode setzte eine spontane Reaktion ein, wobei fast das gesamte Material aus dem Reaktionskolben geschleudert wurde. Auch der Additionsversuch in Ether, in dem sich Zinkchlorid gut löst, führte unter den Bedingungen der homogenen Katalyse nicht zum Erfolg. Zunächst trat keine Reaktion ein, und nach längerer Zeit wurde Polymerisation beobachtet. Schließlich wurde gefunden, daß Zinkchlorid-Etherat ($\text{ZnCl}_2 \cdot 1.5 \text{ Et}_2\text{O}$) in Methylenchlorid gelöst, einen milden und für diese Reaktionen wirksamen Katalysator darstellt.

Fast sämtliche in unserer Arbeitsgruppe darauf folgenden Additionsreaktionen und Cyclisierungen wurden dann unter der Katalyse von Zinkchlorid-Etherat ($\text{ZnCl}_2 \cdot 1.58 \text{ Et}_2\text{O}$) in Methylenchlorid bei variablen Temperaturen, meistens jedoch bei -78°C, durchgeführt. Um Voraussagen betreffend der Reaktivität des Zinkchlorid-Etherats machen zu können, wurde in dieser Arbeit der Einfluß der Katalysator-Konzentration und des Verhältnisses Ether / Zinkchlorid auf die Reaktionsgeschwindigkeit systematisch untersucht.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Gesamtkatalysatorkonzentration an Zinkchlorid-Etherat wurden drei Versuchsreihen bei einem Molverhältnis Ether / Zinkchlorid

rid von 1.84, 2.96 und 4.00 durchgeführt. Bei einem Molverhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 1.84$ finden wir im untersuchten Bereich von 100 - 300 mmol ZnCl_2/l eine annähernd lineare Beziehung (Abb. 3). Eine

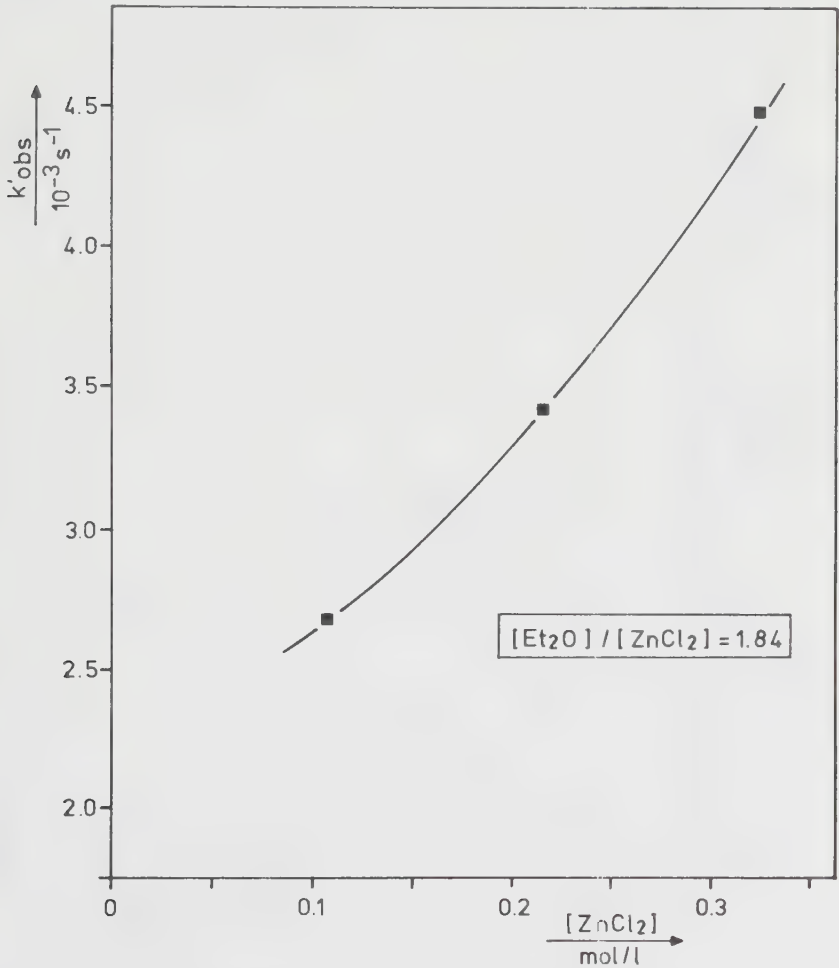


Abb. 3 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} von der Katalysatorkonzentration bei $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 1.84$

Erhöhung der Katalysatorkonzentration um den Faktor 3 liefert eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 1.7. Bei einem $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$ -Verhältnis von 2.96 (Abb. 4) bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit selbst bei einer Erhöhung der Katalysatormenge von 50 auf 300 mmol/l nahezu konstant; der Katalysator geht also in nullter Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Erst bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 400 mmol/l steigt die Geschwindigkeit um den Faktor 1.3. Die gleiche Unabhängigkeit von der Katalysatorkonzentration finden wir auch bei einem Molverhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 4.0$.

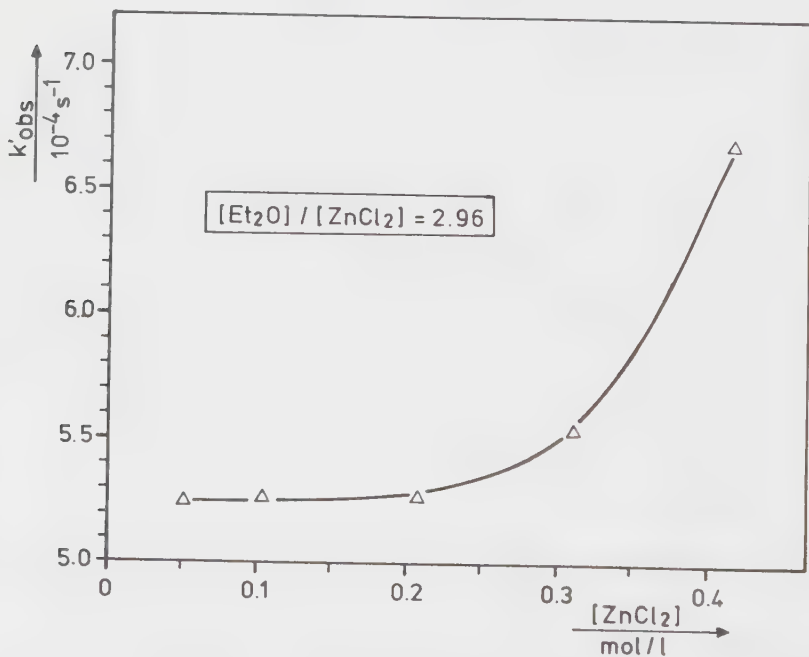


Abb. 4 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} von der Katalysatorkonzentration bei $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 2.96$

Auch wenn Benzhydrylchlorid (350 mmol/l) als Überschußkomponente eingesetzt wird, findet man bei einem Molverhältnis von $\text{Et}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2 = 2.57$, daß Variation der ZnCl_2 -Konzentration von 10.4 - 300 mmol/l keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Daß die Katalysatorkonzentration bei einem Molverhältnis Ether / $\text{ZnCl}_2 > 2$ offensichtlich in 0. Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, ist erklärbar, wenn wir davon ausgehen, daß die katalytisch wirksame Spezies $\text{ZnCl}_2(\text{OEt}_2)$ in der Gleichgewichtsreaktion (6) zur Verfügung gestellt wird.



Liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der linken Seite, was wir bei einem Molverhältnis von $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 > 2$ annehmen, so liegt $\text{ZnCl}_2(\text{OEt}_2)$ nur in kleiner Gleichgewichtskonzentration vor und es gilt:

$$[\text{ZnCl}_2(\text{OEt}_2)] = K \frac{[\text{ZnCl}_2(\text{OEt}_2)_2]}{[\text{Et}_2\text{O}]} = \text{const} \quad (7)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte somit unabhängig von der Gesamtkatalysatorkonzentration sein, solange das Verhältnis $[\text{ZnCl}_2(\text{OEt}_2)_2] / [\text{Et}_2\text{O}]$ konstant bleibt. Da im Gleichgewicht 6 die linke Seite bevorzugt sein dürfte, gilt $[\text{ZnCl}_2]_0 = [\text{ZnCl}_2(\text{OEt}_2)_2]$. Die in Gleichung 7 enthaltene Konzentration an freiem Ether läßt sich entsprechend durch $[\text{Et}_2\text{O}] = [\text{Et}_2\text{O}]_0 - 2[\text{ZnCl}_2]_0$ ersetzen.

$$v \sim K \frac{[\text{ZnCl}_2]_0}{[\text{Et}_2\text{O}]_0 - 2[\text{ZnCl}_2]_0} \quad \text{oder} \quad v \sim K \frac{1}{\frac{[\text{Et}_2\text{O}]_0}{[\text{ZnCl}_2]_0} - 2} \quad (8)$$

Variieren wir bei konstanter Zinkchloridkonzentration (0.104 mol/l) die Etherkonzentration von 0 bis 0.804 mol/l und tragen die Konstante k'_{obs} gegen $1/([Et_2O]_0/[ZnCl_2]_0) - 2$ auf, so ergibt sich daraus die Abb. 5. Im Bereich $3 > [Et_2O]_0/[ZnCl_2]_0 > 2$ resultiert eine li-

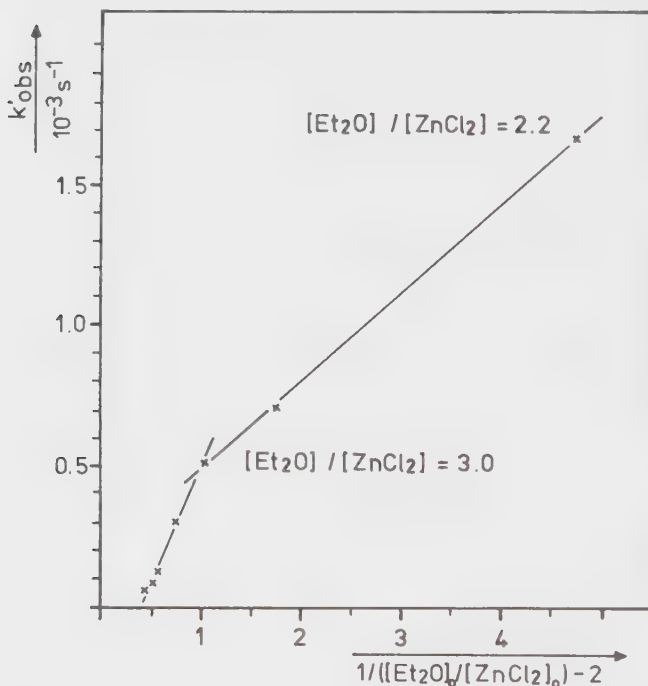
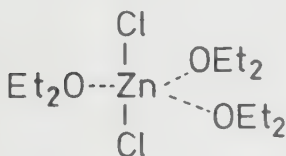


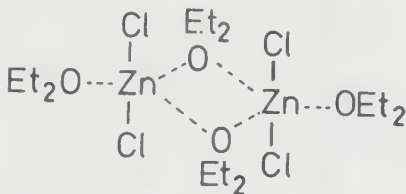
Abb. 5 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} von der Etherkonzentration im Bereich $2 < [Et_2O]_0/[ZnCl_2]_0 < 3$ (bzw. 4)

neare Beziehung, deren Relevanz jedoch wegen der kleinen Zahl der Meßpunkte zweifelhaft ist. Bei einem Molverhältnis Ether / Zinkchlorid von 3 erkennen wir deutlich einen Knick in dieser Kurve. Möglicherweise spielt von diesem Punkt an ein weiteres Gleichgewicht ei-

ne nicht zu vernachlässigende Rolle, in dem Zink mit der Koordinationszahl 5 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{Et}_2\text{O}$) eine besondere Bedeutung zukommt. In der Tat findet sich die Fünferkoordination sehr häufig für Zinkverbindungen. Wegen der abgeschlossenen d-Schale treten jedoch keine Ligandenfeldstabilisierungseffekte auf. Die Stereochemie der Verbindungen wird allein durch Einflüsse der Ionengröße sowie der elektrostatischen und kovalenten Bindungskräfte bestimmt. Dem Verhältnis $\text{Et}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2 = 3$ würde der trigonale bipyramidale Komplex A gerecht werden:



A



B

Auch bei einem Verhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 2$ wäre außer der normalen tetraedrischen Struktur eine Fünferkoordination in Form eines dimeren Komplexes mit zwei über eine Kante verknüpfte trigonalen Bipyramiden denkbar (B). Ähnliche Strukturen sind bei O-Komplexen in der Literatur bekannt, z.B. als Zink- β -diketonat.⁷⁸⁾

Tragen wir in einer ähnlichen Weise wie oben die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} unter der Annahme eines fünf-fach koordinierten inaktiven Zink-Chlorid-Etherat-Komplexes gegen $1/([\text{Et}_2\text{O}]_0/[\text{ZnCl}_2]_0 - 3)$ auf, so erhalten wir Abb. 6, wodurch möglicherweise eine vierfachkoordinierte aktive Spezies angedeutet wird. Abb. 6 zeigt von einem Ether / ZnCl_2 -Verhältnis > 3 an eine line-

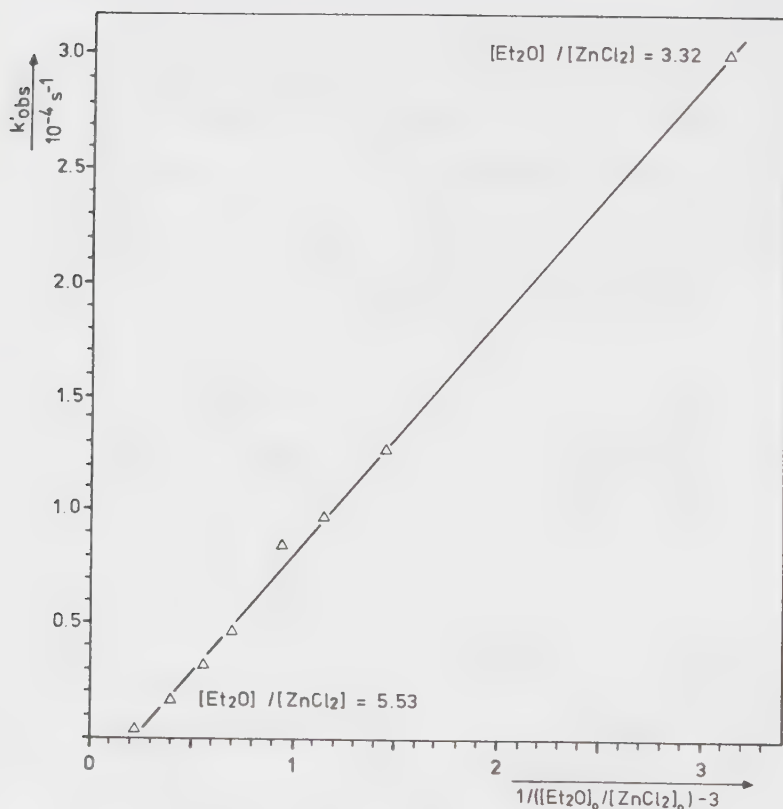


Abb. 6 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} von der Etherkonzentration im Bereich $[Et_2O]_0 / [ZnCl_2]_0 > 3$

are Abhängigkeit bis zu hohen Etherkonzentrationen. Eine weitere gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} von der Etherkonzentration können wir bisher nicht erklären. Wir finden eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Kehrwert der Gesamtetherkonzentration, wenn wir Ether/Zinkchlorid im Ver-

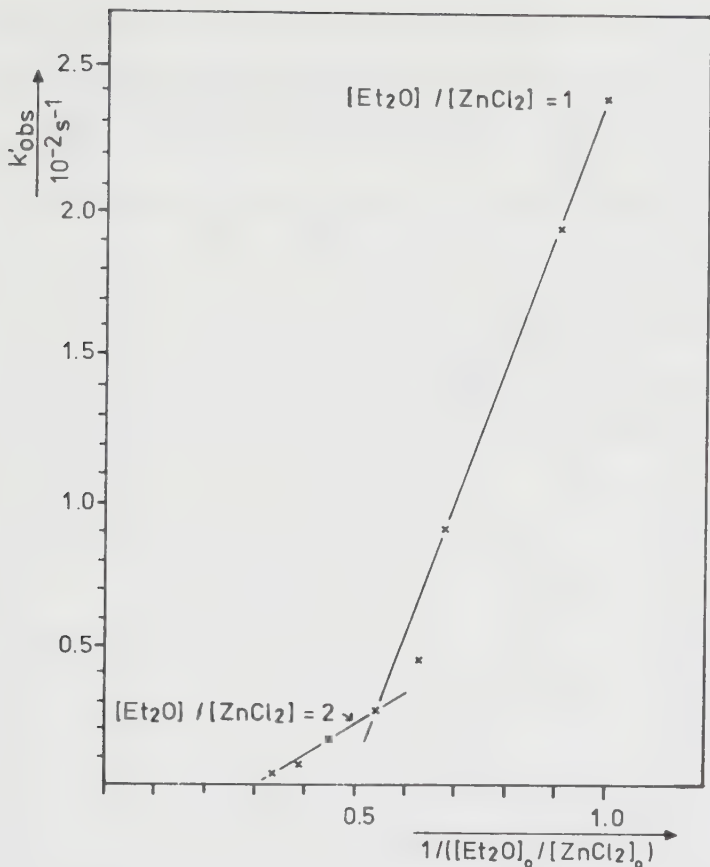


Abb. 7 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} von der reziproken Etherkonzentration bei $[ZnCl_2] = \text{const}$

hältnis < 2 einsetzen (Abb. 7). Wir beobachten hier in der Kurve einen Knickpunkt bei einem Molverhältnis Ether / $ZnCl_2 \approx 2$. Aus den Abbildungen 5 bis 7 können wir zwar keinen eindeutigen Beweis über die jeweils wirkende aktive Katalysatorspezies entnehmen, jedoch sollten diese Beziehungen für den Einsatz spezieller akti-

ver Zinkchlorid-Etherate für die Synthese-Planung hilfreich sein. Ferner wird aus den Knickpunkten in den Abbildungen deutlich, daß die Koordinationszahlen 4 und 5 des Zinks in diesem System von Gleichgewichtsreaktionen eine besondere Rolle spielen.

Auch Autokomplexbildung mit den solvatisierten Ionen Zn^{2+} , ZnCl_3^- und ZnCl_4^{2-} ist möglich und auch beobachtet worden. ⁷⁹⁾

Im ^1H -NMR wurde die Abhängigkeit der OCH_2 -Protonen von der Etherkonzentration bzw. dem Verhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$ bei -70°C vermessen (Abb. 8). Obwohl der Effekt sehr klein ist (das OCH_2 -Signal ver-

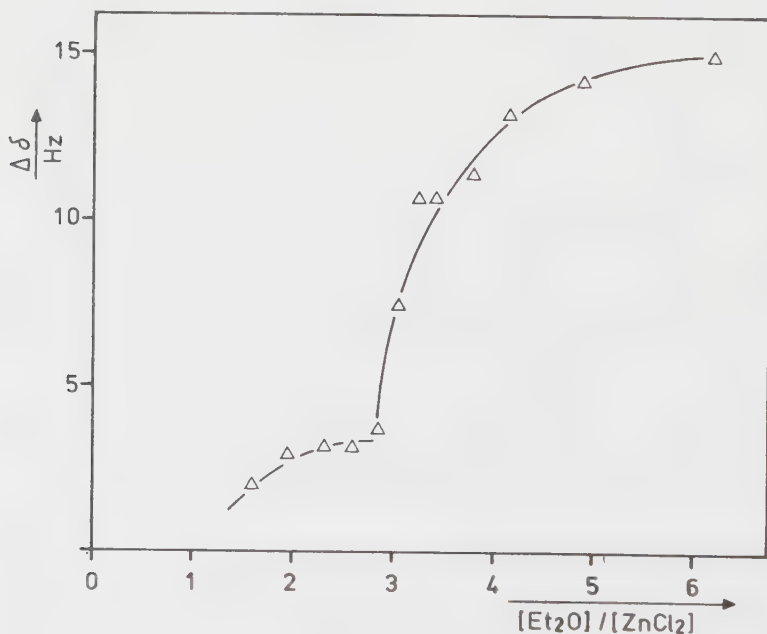


Abb. 8 Abhängigkeit der chem. Verschiebung der OCH_2 -Protonen vom Verhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$

schiebt sich nur um ca. 13 Hz) kann man beim Verhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 3$ einen Knick in der Kurve erkennen. Auch diese Kurve steht im Einklang mit der Erklärung, daß sich mehrere Gleichgewichte überlagern. GUTMANN⁸⁰⁾ fand ähnliche Kurvenverläufe beim Auftragen der Leitfähigkeit gegen das Molverhältnis von Arsen- bzw. Antimonhalogeniden zum Donor-Solvens Hexamethylphosphorsäuretriamid und deutete die Ergebnisse in derselben Weise. Bei Raumtemperatur ist der Knick in der chemischen Verschiebungskurve nicht mehr so stark ausgebildet und verschiebt sich zu einem Molverhältnis von etwa 4. Eine Vermessung dieses Effektes auf einem 200 MHz ^1H -NMR-Gerät ist geplant.

Betrachten wir nun noch einmal zusammenfassend die gemessene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} gegen die Etherkonzentration bzw. das Verhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$ bei vorgegebener Menge ZnCl_2 , so erhalten wir Abb. 9. Es wurde eine halblogarithmische Auftragung gewählt, da bei einer Variation der Ethermenge um den Faktor 13.7 sich die Geschwindigkeitskonstante um mehr als 4 Zehnerpotenzen ändert; das entspricht einem Bereich der Halbwertszeiten von 15" bis 42 h. Die Streuung der Meßpunkte im mittleren Bereich der Kurve ist vermutlich nicht auf Meßfehler zurückzuführen, sondern es wird vermutet, daß sich die Kurve in diesem Bereich aus mehreren unterschiedlich gekrümmten Teilen zusammensetzt. Dafür spricht auch die oben diskutierte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Etherkonzentration, die ja abschnittsweise linearisiert werden konnte.

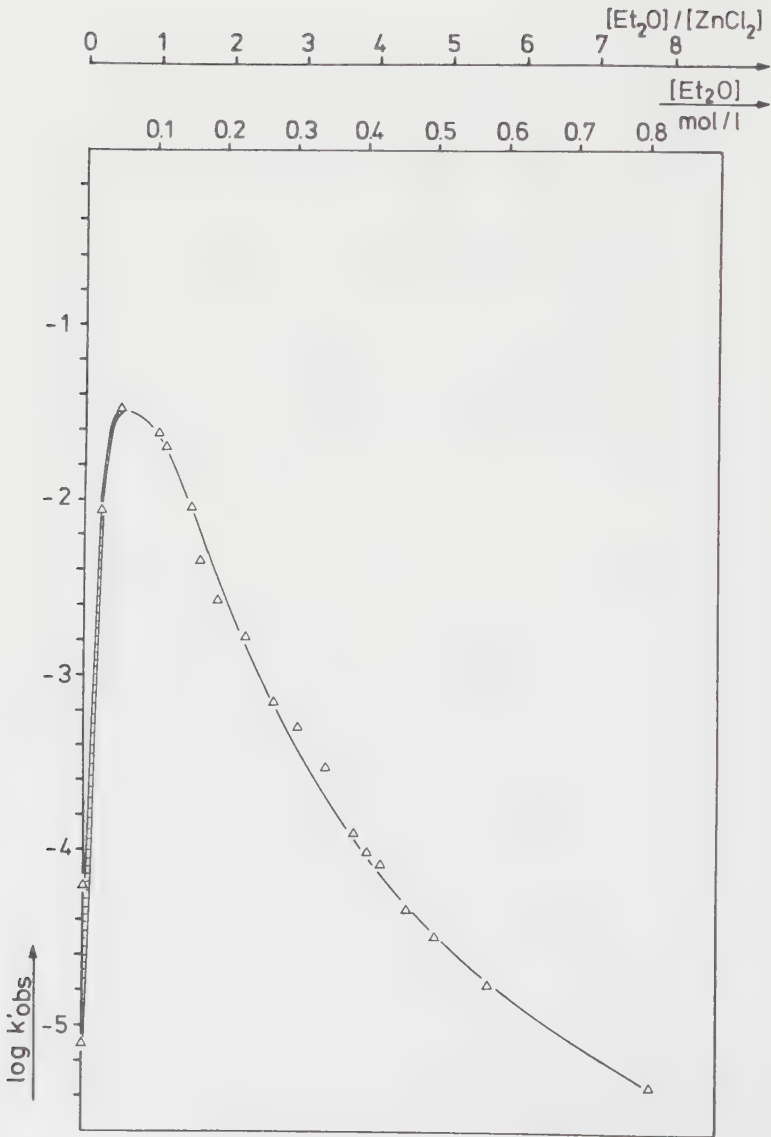


Abb. 9 Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung ($\log k'_{\text{obs}}$) gegen die Etherkonzentration bei gleichbleibender Menge ZnCl_2 bei -70.0°C

Einen ähnlich dramatischen Effekt auf die Geschwindigkeitskonstante zeigt entsprechend die Variation der ZnCl_2 -Konzentration im Bereich von 52 - 208 mmol/l bei gleichbleibender Etherkonzentration von 307 mmol/l.

Abb. 10 Variation der ZnCl_2 -Konzentration bei konstanter Ethermenge von 0.307 mol/l

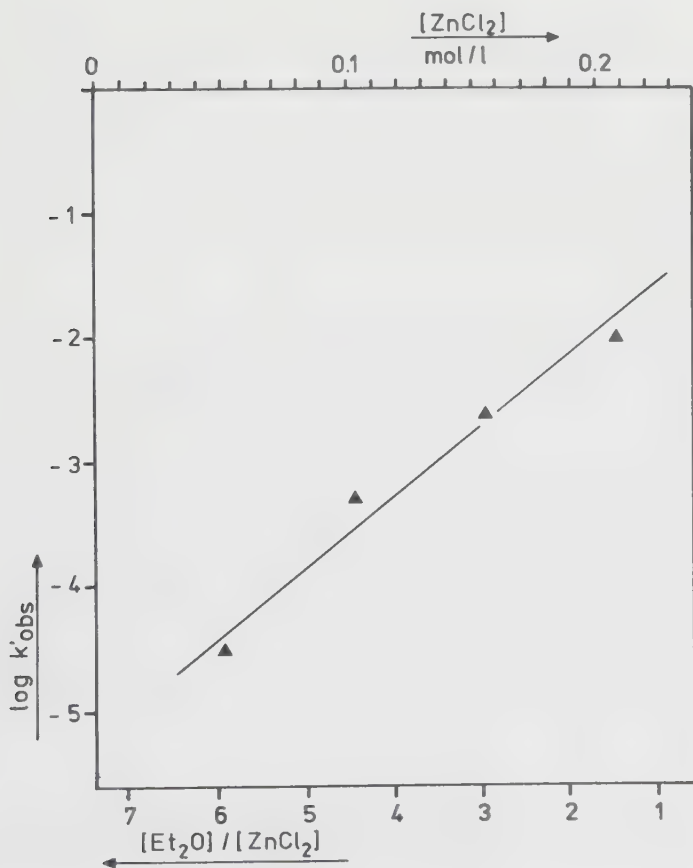


Abb. 10 zeigt bei Variation der ZnCl_2 -Konzentration um den Faktor 4 eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten um ca. 3 Zehnerpotenzen mit Halbwertszeiten von 50 sec bis 6 h. Möglicherweise täuscht die Gerade in Abb. 10 eine lineare Beziehung lediglich vor, vermutlich setzt sich auch diese Kurve, wie oben diskutiert, aus gekrümmten Kurvenabschnitten zusammen und es handelt sich bei den Meßpunkten nicht um zufällige Streuungen um eine Gerade.

Die Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} für ein Molverhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 < 1$ sind unter teilweise heterogenen Bedingungen vermessen worden und daher vom formalistischen Standpunkt aus gesehen ohne Bedeutung. Bei Verkleinerung des $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$ -Verhältnisses auf 0.5 beobachten wir noch eine weitere Zunahme von k'_{obs} , danach jedoch einen steilen Abfall bis zum etherfreien heterogenen Katalysatorsystem.

Arbeiten wir mit ZnCl_2 unter heterogener Katalyse, so finden wir, wie erwartet, eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Oberfläche des eingesetzten Zinkchlorids. Zerkleinern wir das Zinkchlorid im Reaktionskolben unter Stickstoff mit einem Spatel vor der Reaktion, so erhöht sich die zu Anfang der Reaktion gemessene Geschwindigkeitskonstante von $7.45 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$ um den Faktor 3 auf $2.29 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$. Tragen wir, da wir auch hier wieder nach pseudoerster Ordnung gemessen haben, $\ln(E/S)$ gegen die Zeit t auf, so finden wir statt einer Geraden einen Kurvenverlauf, wie ihn Abb. 11 zeigt.

Diese Kurve ist typisch für den Fall einer Autokatalyse oder zwei Parallelreaktionen, in denen das Edukt über zwei verschiedene Re-

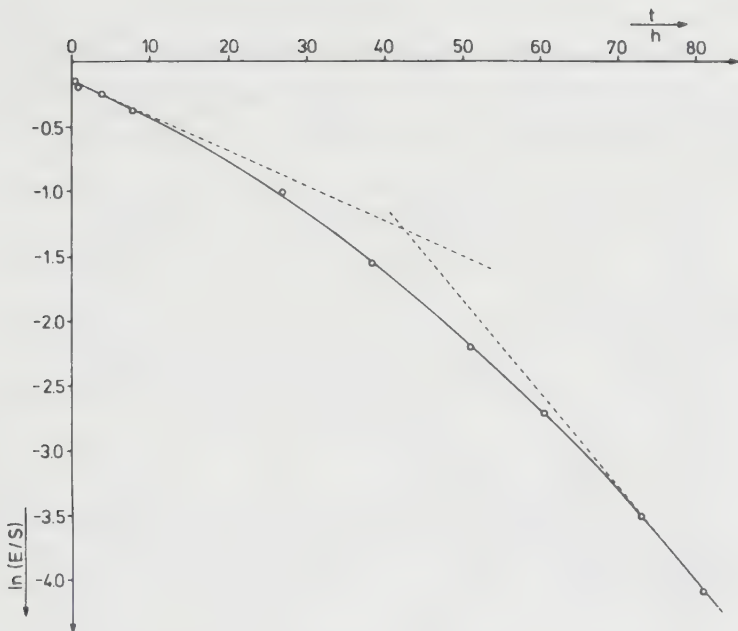


Abb. 11 Auftragung des $\ln(E/S)$ gegen die Zeit t für eine heterogene Katalyse mit ZnCl_2

aktionswege verbraucht wird, die zu Anfang und zu Ende der Reaktion ein verschiedenes Gewicht haben. In drei voneinander unabhängigen Meßreihen wurde mit unterschiedlich vorbereiteten ZnCl_2 -Chargen eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 3 gefunden. Unabhängig hiervon beobachteten wir bei allen Versuchen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Lauf der Reaktion um den Faktor 2.7, 2.8 und 2.4.

Der Verlauf der Eduktabnahme und Produktzunahme ist in Abb. 12 dargestellt. Bei der autokatalysierten Reaktion sind bei dieser Dar-

stellung alle Kurvenformen zwischen einer sigmoiden bis zu einer exponentiellen Kurve möglich. Auch wir beobachten hier zunächst bis ca. 50% Umsatz einen linearen Verlauf (latente Induktionsperiode ⁸¹), bevor die Kurve in den konstanten Bereich übergeht.

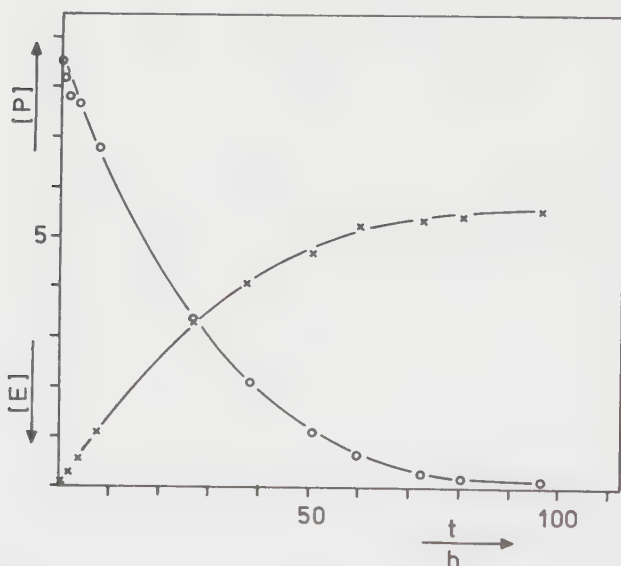


Abb. 12 Auftragung des Konzentrationsverlaufs von Edukt 14 (E) und Produkt 114 (P) gegen die Zeit t unter heterogener ZnCl_2 -Katalyse

Diese mögliche Deutung als autokatalytische Reaktionsbeschleunigung könnte durch das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen des Produktes 114 entschieden werden. Der annähernd lineare Konzentrationsabfall von E (bzw. die Konzentrationszunahme von P) zu Beginn der Reaktion deutet jedoch noch eine andere Möglichkeit an. Bei der heterogenen Katalyse spielt

die Oberfläche des Katalysators eine große Rolle. Wenn wir davon ausgehen, daß zu Anfang der Reaktion nach kurzer Induktionsperiode sämtliche aktiven Stellen des Katalysators belegt sind, würde die Geschwindigkeit der Eduktabnahme bzw. Produktzunahme nur von der Zahl der aktiven Stellen abhängen und konstant bleiben, was die Anfangssteigung in Abb. 12 erklären würde. Zu Ende der Reaktion, wenn mehr aktive Katalysatorstellen zur Verfügung stehen als Benzhydrylchlorid vorliegt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Benzhydrylchlorid-Konzentration ab.

Nicht auszuschließen ist auch eine Beteiligung der Reaktion (9).



2. Zinkchlorid und weitere Donorlösungsmittel

Lösungsversuche zeigten, daß Zinkchlorid in Dioxan und Anisol unlöslich ist. Mit Di-n-butylether bildet sich zwar ein fester Donorkomplex, der sich jedoch in der Kälte in Methylenchlorid nicht löst. Diese Lösungsmittel schieden also für weitere Untersuchungen ebenso aus wie Dimethylsulfoxid und Pyridin, da diese so starke Komplexbildner für Zinkchlorid darstellen, daß selbst bei Raumtemperatur unsere Additionsreaktion nicht mehr katalysiert wurde. t-Butylmethylether ist ebenfalls ein sehr schlechtes Lösungsmittel für Zinkchlorid. Jedoch geht ein Teil des Zinkchlorids in Lösung, so daß vielleicht trotzdem noch einmal die katalytische Wirksamkeit

eines Zinkchlorid-t-Butylmethyl-etherats mit dem Donor im Überschuß getestet werden sollte. Möglicherweise lassen sich mit diesem System aufgrund der Größe des t-Butylrestes stereoselektive Additionen durchführen.

Donor-Solvens	k_{rel}	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	DN	ϵ
Diethylether	1	$1.02 \cdot 10^{-3}$	678	19.2	4.3
Essigester	$2.93 \cdot 10^{-1}$	$2.99 \cdot 10^{-4}$	1914	17.1	6.0
Essigester (ungetrocknet)	$3.55 \cdot 10^{-1}$	$3.62 \cdot 10^{-4}$	2322		
Aceton	$2.44 \cdot 10^{-2}$	$2.49 \cdot 10^{-5}$	27798	17.0	20.7
Tetrahydrofuran	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-6}$	593076	20.0	7.6
Tetrahydropyran a)	$4.65 \cdot 10^{-3}$	$4.75 \cdot 10^{-6}$	145926		
(Anfang)					
Tetrahydropyran a)	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$3.89 \cdot 10^{-7}$	1782379		
(Fortschritt)					
Dimethylsulfoxid	sehr klein	sehr klein	sehr groß	29.8	45.0
Pyridin	sehr klein	sehr klein	sehr groß	33.1	12.3

Tabelle 6 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Donor-Solvens bei einer Konzentration von 0.267 mol/l und 0.104 mol Zinkchlorid/l, 0.350 mol 2-Methyl-1-penten/l und 0.035 mol Benzhydrylchlorid/l. a) Der Wert ist recht ungenau, da die Auftragung $\ln(E)$ gegen die Zeit t eine gekrümmte Kurve zeigt, die schon sehr bald abflacht. In der Tabelle stehen die Werte für den Anfang und den weiteren Verlauf der Reaktion, wobei jedoch weniger als 10% Umsatz verfolgt wurde.

In dieser Versuchreihe wurden Essigester-, Aceton-, Tetrahydrofuran- und Tetrahydropyran-Zinkchlorid-Komplexe in ihrer katalytischen Wirksamkeit mit dem ZnCl_2 -Diethylether-Komplex verglichen. Für alle Versuche wurde ein Donor / ZnCl_2 -Verhältnis von 2.57 gewählt.

Für die katalytische Aktivität der Zinkchlorid-Donor-Komplexe läßt sich nach Tabelle 6 folgende Reihe aufstellen.

Ether > Essigester > Aceton » THF $\approx$ Tetrahydropyran » Pyridin, DMSO

Eine Korrelation der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten mit den von GUTMANN ⁸²⁾ vermessenen Donizitäten von Lösungsmitteln war ebenso wenig möglich wie eine Korrelation mit den Dielektrizitätskonstanten ϵ der verschiedenen Solventien.

Die Ergebnisse in Tabelle 6 seien zunächst nur als Anfang in der gezielten Planung von Katalysatorsystemen verstanden.

3. Weitere LEWIS-Säuren

Da eine ganze Reihe von Metallhalogeniden LEWIS-Säure-Aktivität zeigt, sollten in dieser Arbeit auch einige andere FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren getestet und in ihrer Aktivität mit Zinkchlorid-Etherat verglichen werden. In der Literatur sind bisher nur wenige solcher direkt gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Alkylierung von Aromaten bekannt ^{70, 71)}. Ein großes Problem in diesen Arbeiten stellten die Mehrfachalkylierungen und die Entwicklung von HCl dar, die den Katalysator während der Reaktion verändert.

Wir kennen Alkylierungsreaktionen, die in 100% Ausbeute 1 : 1-Additionsprodukte liefern und die daher zu einem quantitativen Vergleich von LEWIS-Aktivitäten geeignet sind.

3.1. Bortrichlorid

Für viele Additionen und Cyclisierungen in unserem Arbeitskreis erwies sich Bortrichlorid als geeignetere LEWIS-Säure als Zinkchlorid-Etherat. Auch die in dieser Arbeit beschriebenen Additionen von Cumylchlorid an Propen und Butadien waren unter der Katalyse von Bortrichlorid möglich, während bei Verwendung von Zinkchlorid-Etherat die Bildung einer Reihe von Nebenprodukten, u.a. Dimere des Cumylchlorids, erfolgte. Im allgemeinen eignete sich Bortrichlorid besser für Cyclisierungen. Da wir jedoch keinen Anhaltspunkt über die relative Reaktivität gegenüber Zinkchlorid-Etherat hatten, wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Bortrichlorid-Konzentration vermessen. Dabei finden wir einen linearen Zusammenhang dieser Größen (Abb. 13) und erhalten bei Extrapolation auf die Konzentration 0.104 mol Bortrichlorid/l eine Geschwindigkeitskonstante von $1.339 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die für unser meist benutztes Katalysatorsystem ($\text{Et}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2 = 1.58$) für gleiche Olefin- und Benzhydrylchlorid-Konzentrationen ermittelte Geschwindigkeitskonstante k'_{obs} liegt bei $4.439 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und die größte für Zinkchlorid-Etherat gemessene Geschwindigkeitskonstante ($\text{Et}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2 = 0.5$) bei $k'_{\text{obs}} = 3.303 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, d.h. Bortrichlorid ist 30 mal aktiver als unser "normaler" Zinkchlorid-Katalysator und nur etwa 4 mal aktiver als unser reaktivster Zinkchlorid-Katalysator.

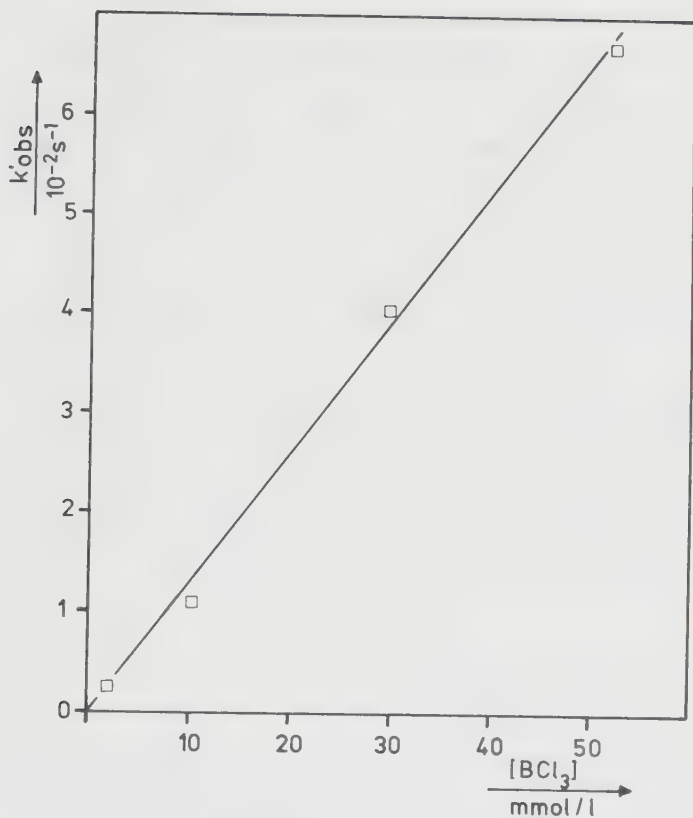


Abb. 13 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Bortrichlorid-Konzentration bei einer Konzentration von 0.018 mol/l für Benzhydrylchlorid und 0.175 mol/l für 2-Methyl-1-penten.

3.2 Titan-IV-chlorid

Die Geschwindigkeitskonstante für die Titan-IV-chlorid katalysierte Addition von Benzhydrylchlorid an 2-Methyl-1-penten wurde bei ei-

ner Katalysator-Konzentration von 26 mmol/l ermittelt, da andernfalls ein erhöhter Anteil an Nebenprodukten anfiel (HPLC-Auswertung). Allerdings konnte auch bei dieser geringen Katalysator-Konzentration nur die Eduktabnahme kinetisch verfolgt werden, da das Produkt offensichtlich weiterreagierte. Extrapolation unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen der Konstanten k_{obs} und der Katalysator-Konzentration führt uns bei gleichen Eduktkonzentrationen für eine Titan-IV-chlorid-Konzentration von 104 mmol/l zu einer Konstanten $k_{\text{obs}} \approx 5.5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ gegenüber einer Konstanten $k_{\text{obs}} = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ für unseren "normalen" Zinkchlorid-Katalysator (104 mmol ZnCl_2 /l, $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 1.58$). Damit besitzt Titan-IV-chlorid als LEWIS-Säure eine ähnliche Aktivität wie Zinkchlorid-Etherat, begünstigt jedoch die Weiterreaktion des linearen Additionsproduktes (z.B. Cyclisierung oder Eliminierung).

3.3. Zinn-IV-chlorid

Die Vermessung von Zinn-IV-chlorid erwies sich unter unseren Versuchsbedingungen als äußerst schwierig, da wir mit unserer diskontinuierlichen Meßmethode hier rasch an die Grenzen stießen. So war es nur möglich, unter Reduzierung der Olefinkonzentration auf 3.5 mmol/l und Reduzierung der Katalysatorkonzentration auf 1.4 bis 4.1 mmol/l in den experimentell zugänglichen Bereich zu gelangen. Abb. 14 zeigt uns für zwei unabhängige Meßreihen die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der SnCl_4 -Konzentration. Die untere Kurve entstand durch Direkteinwaage des Katalysators, für die obere wurde eine Maßlösung verwendet. Beide Kurven flachen zu

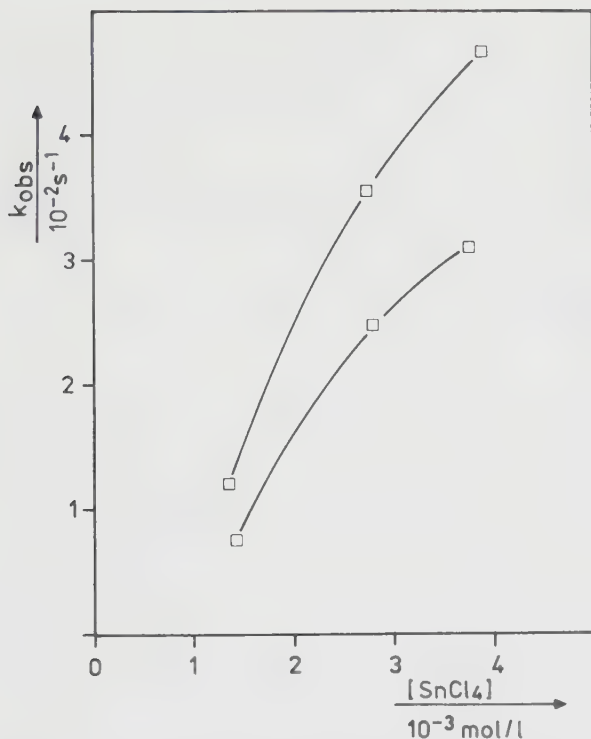


Abb. 14 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} von der $SnCl_4$ -Konzentration bei einer Olefin-Konzentration von 3.5 mmol/l und einer Benzhydrylchlorid-Konzentration von 0.4 mmol/l

hohen Konzentrationen ab, obwohl die Reproduzierbarkeit nicht besonders gut ist und die beiden Meßreihen doch erheblich voneinander abweichen. Eine Erklärung für diese Abweichung können wir noch nicht geben.

Aufgrund dieser nicht linearen Beziehung ist es schwierig, die gefundenen Reaktionskonstanten auf die Verhältnisse beim Zinkchlorid-Etherat umzurechnen. Es können nur Größenordnungen abgeschätzt werden. Eine $4.08 \cdot 10^{-3}$ M SnCl_4 -Lösung besitzt bei einer 50 fach niedrigeren Olefin-Konzentration eine 10 fach höhere katalytische Aktivität als eine 0.104 M ZnCl_2 -Etherat-Lösung ($\text{Et}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2 = 1.58$). Damit ergibt sich eine mindestens um den Faktor 500 höhere Aktivität gegenüber Zinkchlorid-Etherat.

3.4 Germaniumtetrachlorid, Galliumtrichlorid und Eisen-III-chlorid

Mit Germaniumtetrachlorid, Galliumtrichlorid und Eisen-III-chlorid wurden bisher nur Vorversuche unternommen. Germaniumtetrachlorid ist eine sehr schwache LEWIS-Säure. In einer Lösung, die 104 mmol Germaniumtetrachlorid/l Methylenchlorid enthält, finden wir auch nach einer 24 stündigen Reaktionszeit bei Raumtemperatur keine Addition von Benzhydrylchlorid an 2-Methyl-1-penten. Eisen-III-chlorid ist in Methylenchlorid nur schwer löslich. Bei der Addition von Benzhydrylchlorid an 2-Methyl-1-penten bei -78°C entsteht nach $^1\text{H-NMR}$ nur das lineare Additionsprodukt. Jedoch ist die Reaktionszeit sehr lang. Quantitative Aussagen über Eisen-III-chlorid können bisher nicht gemacht werden. Galliumtrichlorid ist eine sehr starke LEWIS-Säure. Setzt man es in Dichlormethan in einer Konzentration von 104 mmol/l ein und verwendet die üblichen Mengen an Benzhydrylchlorid und 2-Methyl-1-penten, so erhält man ein kompliziertes Produktgemisch. Weitere Untersuchungen stehen jedoch auch hier noch aus. Die von H. C. BROWN⁷⁰⁾ mit Galliumtrichlorid untersuchte aroma-

tische Alkylierung wurde ebenfalls von einer Reihe von Nebenreaktionen begleitet.

3.5. Vergleich der untersuchten LEWIS-Säuren

Vergleicht man die für die Addition von Benzhydrylchlorid an 2-Methyl-1-penten verwendeten LEWIS-Säuren, so läßt sich folgende Tabelle aufstellen.

LEWIS-Säure	$k_{\text{rel}}^{\text{a)}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$\frac{\text{LEWIS-Säure}}{\text{mmol/l}}$	$\frac{\text{Olefin}}{\text{mmol/l}}$	$\frac{\text{Ph}_2\text{CHCl}}{\text{mmol/l}}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 1.58 \text{ Et}_2\text{O}$	1.0	$4.439 \cdot 10^{-3}$	104	175	17.5
$\text{ZnCl}_2 \cdot 0.50 \text{ Et}_2\text{O}$	7.6	$3.303 \cdot 10^{-3}$	104	175	17.5
TiCl_4	1.3	$1.368 \cdot 10^{-3}$	26	175	17.5
BCl_3	30.0	$6.696 \cdot 10^{-2}$	52	175	17.5
SnCl_4	>500	$4.661 \cdot 10^{-2}$	4.08	3.5	~0.4
GeCl_4	sehr klein	sehr klein	104	350	35.0

Tabelle 7 Vergleich der Aktivitäten diverser LEWIS-Säuren.

a) Abgeschätzte Werte, die durch Extrapolation der verwendeten Konzentrationen erhalten wurden.

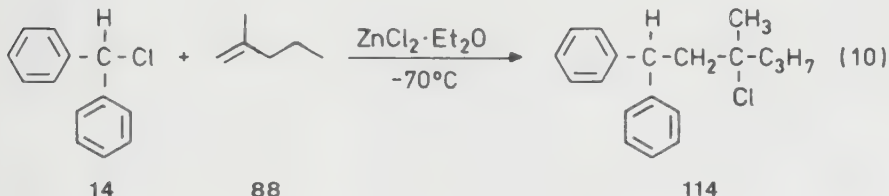
Wir finden, daß Zinkchlorid-Etherat eine relativ starke LEWIS-Säure ist. So ist der reaktivste $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ -Katalysator nur etwa 4 mal langsamer als Bortrichlorid und etwa 6 mal schneller als das im allgemeinen als reaktiv eingestufte Titan-IV-chlorid. Da Eisen-III-chlorid bereits in einer nicht optimierten Reaktion sauber die Addition von Benzhydrylchlorid an 2-Methyl-1-penten katalysiert, sollten auch die homogenen Katalysator-Systeme $\text{FeCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$ und $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$ untersucht werden. Möglicherweise sind diese für die Alkylierungsreaktion von Olefinen auch gut geeignet.

III. Bestimmung der Reaktionsordnungen bei den Zinkchlorid-Etherat-katalysierten Additionen von Benzhydrylchlorid an Alkene

1. Additionen an 2-Methyl-1-penten

Es sollte die Ordnung bestimmt werden, mit der das Alkylhalogenid und das Olefin bei der Zinkchlorid-Etherat katalysierten Addition in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen. Die Katalysator-Konzen-

tration braucht dabei, wie in Kap. C.II.1. bereits gezeigt, nicht berücksichtigt werden, da der Katalysator bei einem Molverhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 > 2$ in nullter Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht. Als Modellreaktion zur Bestimmung der Reaktions-Ordnungen wurde wieder das System nach Gleichung 10 benutzt.



Hierzu variiert man bei konstanter Zinkchlorid/Ether-Konzentration ($\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 2.57$) die Alkylhalogenid (14)- und Olefin (88)-Konzentration und wertet den Einfluß auf die Geschwindigkeit aus. Bestimmt man die zeitliche Abnahme von Diphenylmethylchlorid (14) in einer Lösung, die mehr als 10 Äquivalente des Alkens 88 enthält, beobachtet man die in Abbildung 15 gezeichnete Funktion. Abbildung 16, in der der Logarithmus der Diphenylmethylchlorid-Konzentration gegen die Zeit aufgetragen ist, zeigt eine lineare Beziehung bis deutlich über 90% Umsatz. Da sich die Konzentration an 88 während der Reaktion kaum ändert, liegt eine Reaktion pseudoerster Ordnung nach Ph_2CHCl vor. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[\underline{14}]}{dt} &= k[\underline{14}] \cdot f([\underline{88}]) \cdot [\text{Kat}]^0 \\
 &= k_{\text{obs}}[\underline{14}]
 \end{aligned}$$

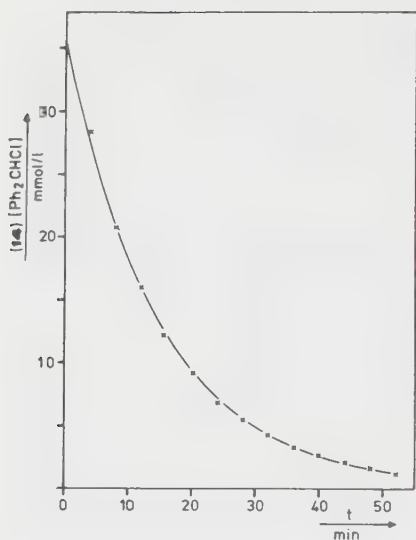


Abb. 15 Zeitliche Abnahme der Benzhydrylchlorid-Konzentration bei einer Olefin-Anfangskonzentration von 0.35 mol/l

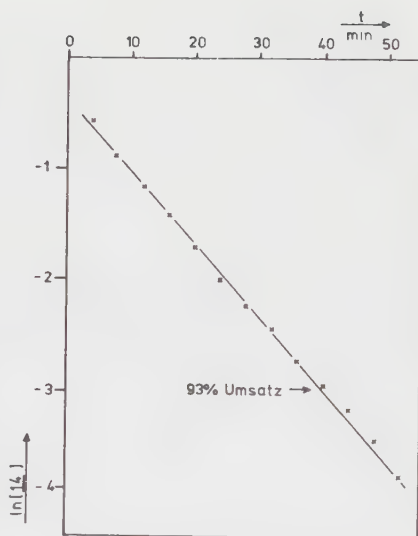


Abb. 16 Halblogarithmische Auftragung der Benzhydrylchloridabnahme mit der Zeit zur Bestimmung von k_{obs}

Bestimmt man in analoger Weise die zeitliche Zunahme des Produkts 114 in einer Lösung mit mehr als 10 Äquivalenten des Alkylhalogenids 14 (Abb. 17) und trägt den Logarithmus der Produktkonzentration gegen die Zeit t auf (Abb. 18), so erhält man auch hier eine lineare Beziehung bis über 90% Umsatz. Da die Konzentration von 14 während der Reaktion annähernd konstant bleibt, liegt eine Reaktion pseudoerster Ordnung nach 2-Methyl-1-penten vor. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d[\underline{114}]}{dt} &= k \cdot f([\underline{14}]) \cdot [\underline{88}] \cdot [\text{Kat}]^0 \\ &= k_{\text{obs}} [\underline{88}] \end{aligned}$$

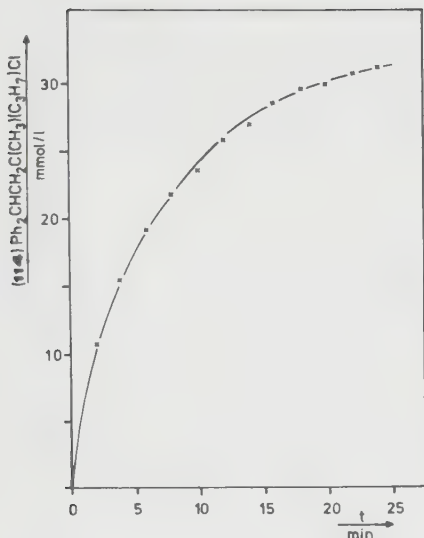


Abb. 17 Zeitliche Zunahme des Produkts 114 bei einer Anfangskonzentration an Benzhydrylchlorid von 0.35 mol/l

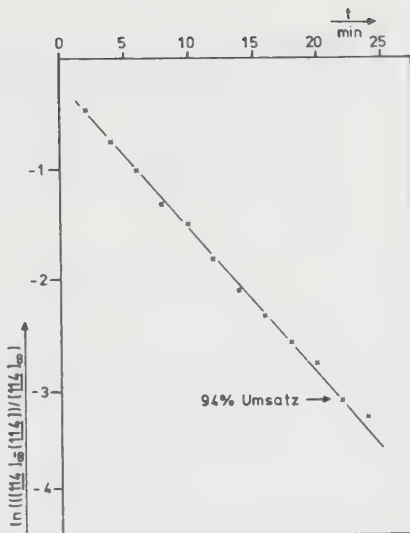


Abb. 18 Halblogarithmische Auftragung der Produktkonzentration mit der Zeit zur Bestimmung von k_{obs}

Bei großen Überschüssen an 14 bzw. 88 geht somit die Konzentration der im Unterschuß vorliegenden Komponente in erster Ordnung ein. Im Falle einer einfachen bimolekularen Reaktion sollten bei der Auftragung von k_{obs} gegen die Konzentration der Überschußkomponente lineare Beziehungen bestehen. Abb. 19 zeigt, daß diese lineare Beziehung nur für Olefin-Konzentrationen bis ca. 200 mmol/l gilt. Danach findet man eine Abflachung und die Geschwindigkeitsgleichung wird unabhängig von der Olefinkonzentration.

Ein solches Verhalten deutet auf eine Folgereaktion mit vorge-

lagertem Gleichgewicht, das sich zur Folgereaktion vergleichbar schnell einstellt. Das könnte zum einen der katalysierte Dissoziationsschritt des Alkylhalogenids (Gleichung 11) oder die Bildung eines Outersphere- oder π -Komplexes (Gleichung 12) sein.



mit E = Edukt 14
und O = Olefin 88

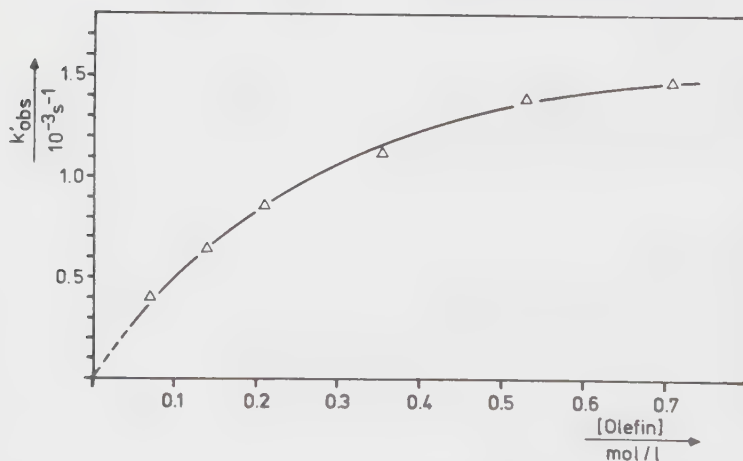


Abb. 19 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k'_{obs} von der 2-Methyl-1-penten-Konzentration bei einer Benzhydrylchlorid-Konzentration von 35 mmol/l und einer Zinkchlorid-Konzentration von 104 mmol/l ($Et_2O/ZnCl_2 = 2.57$)

Verwendet man als Überschußkomponente Benzhydrylchlorid und variiert seine Konzentration von 0.175 bis 0.876 mol/l, so können wir in Abb. 20 ebenfalls für niedrige Anfangskonzentrationen einen linearen Zusammen-

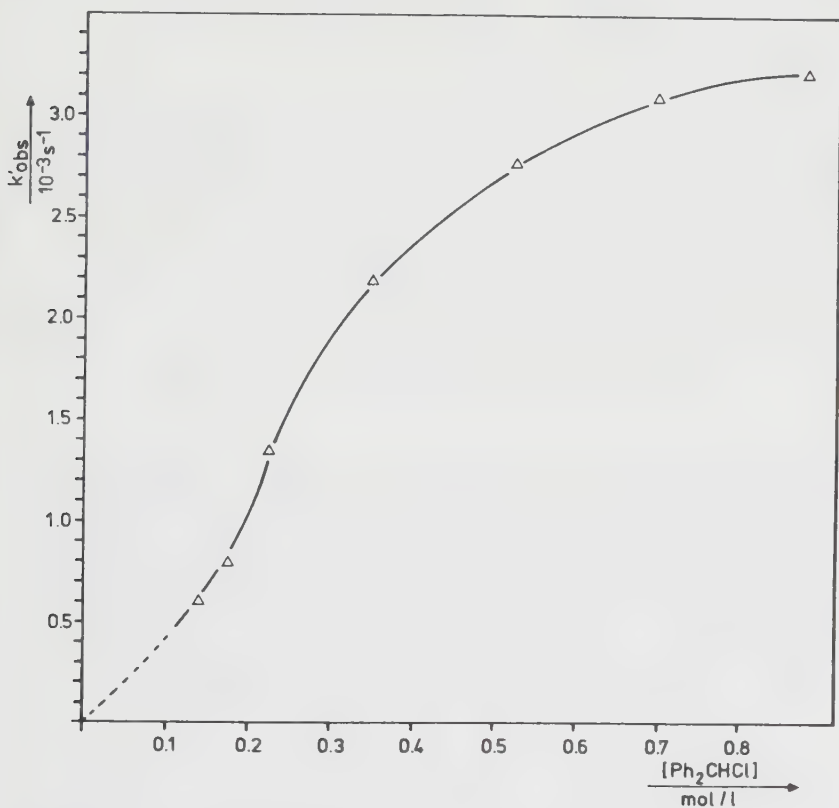


Abb. 20 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k'_{obs} von der Benzhydrylchlorid-Konzentration bei einer 2-Methyl-1-penten-Konzentration von 35 mmol/l und einer Zinkchlorid-Konzentration von 104 mmol/l ($\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 2.57$)

hang zwischen k'_{obs} und der 14-Konzentration entnehmen, wobei der Anstieg mit Abb. 19 (gleicher Maßstab) vergleichbar ist. 88 und 14 gehen wieder je 1. Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Jedoch zeigt uns Abb. 20 einen sigmoiden Verlauf. Nach dem anfangs linearen Bereich für k'_{obs} finden wir bei ca. 0.2 mol 14/l eine starke Erhöhung der Konstanten pseudoerster Ordnung bis sie dann bei hohen Konzentrationen von 14 konstant bleibt. Der gefundene Sättigungsbereich ist auch hier prinzipiell mit einem vorgelagerten Gleichgewicht, das sich in vergleichbarer Größenordnung zum Additionsschritt einstellt, erklärbar. Hier könnte es sich um die Bildung eines Olefin-Katalysator-Komplexes gemäß Gleichung 13



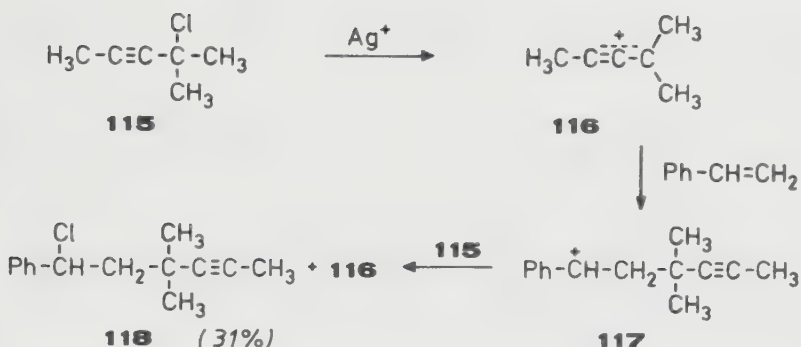
handeln. Der Katalysator lag im Überschuß gegenüber dem Olefin vor. Nicht erklären können wir jedoch die ca. doppelt so große Konstante k'_{obs} im Sättigungsbereich der Abb. 20 gegenüber Abb. 19. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede (obwohl diese natürlich viel komplizierter sein kann) wäre die Annahme eines zusätzlichen E^+ erzeugenden Reaktionsschrittes in der Art eines Kettenmechanismus:



mit $\text{P} = \text{Produkt } 114$

Schritt 14 sollte möglich sein, da das entsprechende E leichter dissoziiert als P (vgl. Alkylierungsregeln). Hinweise auf diesen Kettenmechanismus fand bereits MAYR.²³⁾

Die Umsetzung von 115 mit Styrol und Silbertrifluoracetat lieferte außer dem zu erwartenden Trifluoracetat auch das halogenhaltige Reaktionsprodukt 118.



Offensichtlich entreißt das Benzylkation 117 dem Alkynylchlorid 115 Chlorid, wobei unter Bildung des Benzylchlorids 118 das Trimethylallenylkation 116 zurückgebildet wird.

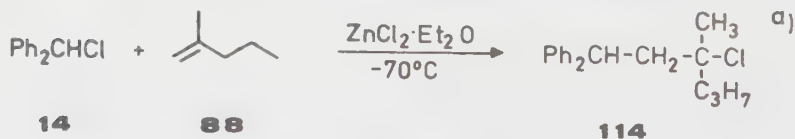
Unter der Annahme, daß der Schritt 14 bei hohen Benzhydrylchloridkonzentrationen eine zunehmende Bedeutung spielt, wäre ein Verlauf der Kurve wie in Abbildung 20 denkbar. Das Produkt kann in dieser Betrachtung nicht nur über den Rekombinationsschritt mit KatCl^-

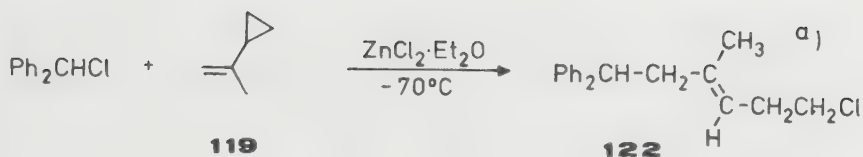


sondern auch über die Kette 14 gebildet werden, was sich in einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Produktbildung, nach der hier ausgewertet wurde, äußern sollte. Eine Abschätzung der Einstellung des Gleichgewichts 11 gegenüber Schritt 14 ist nicht exakt möglich; doch sollte diese, um die Ergebnisse mit diesem Modell erklären zu können, in vergleichbarer Größenordnung liegen.

2. Additionen an weitere Alkene

Um die von POCK ⁷²⁾ durch Konkurrenzexperimente gefundenen relativen Geschwindigkeitskonstanten diverser Olefine mit den Werten der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} vergleichen zu können, wurden einige Olefine nach der in dieser Arbeit beschriebenen Methode vermessen. Dabei verwendet man eine Benzhydrylchlorid-Konzentration von 0.035 mol/l und eine Olefin-Konzentration von 0.350 mol/l bei einem Zinkchlorid-Etherat mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 2.21$. Die resultierenden 1 : 1 Additionsprodukte sind folgenden Gleichungen zu entnehmen.





a) diese Arbeit b) Lit. 36 c) Lit. 83

Dabei wird die Addition an 2-Cyclopropyl-propen von einer Öffnung des Dreirings und die Addition an Norbornen von einer Umlagerung begleitet.

Sämtliche Olefine wurden doppelt vermessen, wobei die Reproduzierbarkeit der Werte recht gut war (vgl. exp. Teil). In Tabelle 8 sind die durch direkte Messung gefundenen relativen Werte $k_{\text{rel}} (\text{obs})$ und die durch konkurrenzkinetische Bestimmung ermittelten Werte $k_{\text{rel}} (\text{kon})$ aufgelistet. Den Bezugspunkt bildet das in dieser Reihe unreaktivste Olefin Norbornen.

Nach diesen Ergebnissen (Tabelle 8) läßt sich allgemein nur sagen, daß die Konkurrenzdaten von den absoluten Geschwindigkeitskonstanten bei den weniger reaktiven Olefinen weniger stark voneinander abweichen, diese Abweichung bei den reaktiven Olefinen jedoch erheblich ist. Im Falle Styrol / 2-Methyl-1-penten kehrt sich das Verhältnis der Daten $k_{\text{rel}} (\text{obs})$ und $k_{\text{rel}} (\text{kon})$ sogar um. Da bei den

Konkurrenzdaten der produktbestimmende Schritt vermessen wird, die Konstanten k_{obs} jedoch über die gesamte Reaktion ermittelt werden, besteht bei reaktiven Olefinen die Möglichkeit, daß sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt verlagert, oder wir haben es mit Nebenreaktionen zu tun, die auch den Kettenmechanismus nach Gleichung 14 nicht ausschließen. Beide Fälle könnten dazu führen, daß nicht mehr der Additionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Kettenmechanismus würde auch nicht im Widerspruch mit den Konkurrenzdaten stehen, da hiervon nicht die relative Reaktivität der Ole-

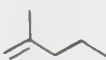
Olefin	$k_{\text{rel}} (\text{obs})$	$k_{\text{rel}} (\text{kon})^{72)}$
	28.56	911
	11.35	527 ^{a)}
	10.68	7.68
	8.98	20.71
	6.12	19.82 ^{a)}
	1.00	1.00

Tabelle 8 Relative Additionsgeschwindigkeiten von Olefinen

$k_{\text{rel}} (\text{obs})$ im Vergleich mit ihren relativen Reaktivitäten $k_{\text{rel}} (\text{kon})$. a) Werte wurden aus den für Chlorditolylmethan erhaltenen Konkurrenzdaten abgeschätzt.⁸⁴⁾

fine betroffen wird (das über die Kette gebildete Carbeniumion kann beide Olefine entsprechend ihrer Reaktivität angreifen). Wohl aber könnte das Verhältnis von Kette (Reaktion 14) zu Dissoziation (Reaktion 11) vom jeweiligen Olefin abhängen. Einen weiteren vom Olefin abhängigen Einfluß könnte die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 12 haben (Bildung des Annäherungskomplexes). Ein genaues Bild kann jedoch nicht gegeben werden, da noch zu wenig Daten zur Verfügung stehen. Auch war die Konkurrenzkinetische Vermessung gegen Styrol problematisch, da hier die Konkurrenzkonstanten von der Olefinkonzentration abhingen. Bei Cyclopropylpropen kommt noch die Problematik der zusätzlichen Ringöffnung bei der Addition mit ins Spiel.

Tragen wir nebeneinander die Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} gegen eine variable Olefinkonzentration von 0.175 - 0.700 mol/l auf, so erhalten wir bei einer Anfangskonzentration an Benzhydrylchlorid von 0.035 mol/l und einem Katalysator $\text{Et}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 2.57$ die in Abb. 21 gefundenen Kurven. Dabei zeigen Norbornen, Methylpenten und Methylbuten ein ähnliches Verhalten.

Nach anfänglich fast linearem Verlauf geht die Kurve bei hohen Olefinkonzentrationen in einen Sättigungsbereich über. Ein davon abweichendes Verhalten finden wir bei Cyclopropylpropen, wo die Abhängigkeit auch bei hohen Olefinkonzentrationen noch linear verläuft, jedoch mit etwas geringerer Steigung als bei niedrigeren Konzentrationen. Dieses Verhalten läßt auf einen unterschiedlichen Additionsmechanismus schließen. Da der Sättigungsbereich der unterschiedlichen Olefine nicht zusammenfällt, kann nicht nur das bereits im

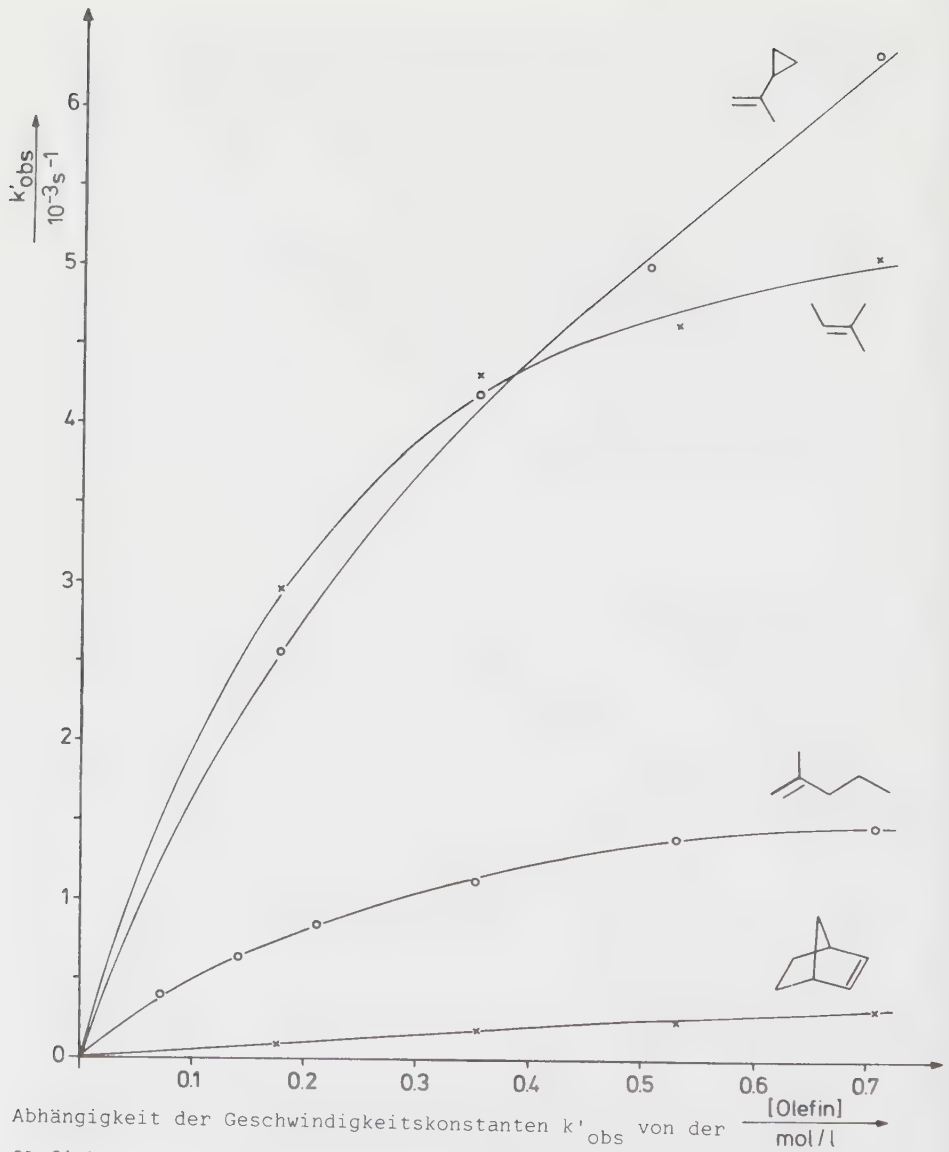


Abb. 21

vorigen Kapitel diskutierte Dissoziationsgleichgewicht 11 , das vom Olefin unabhängig ist, für diesen Kurvenverlauf verantwortlich sein. Auch das Gleichgewicht 12 , das vom Olefin abhängig ist oder der Kettenmechanismus könnten hierfür verantwortlich sein, obwohl der Mechanismus natürlich wesentlich komplizierter sein kann.

3. Aktivierungsparameter

Im Bereich -40°C bis -80°C wird die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von 2-Methyl-1-penten an Benzhydrylchlorid bestimmt. Die graphische Auftragung (Abb. 22) zeigt einen leicht gekrümmten Verlauf der Kurve mit einem Wendepunkt im Bereich von -60°C . Dies läßt auf eine Verlagerung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes mit der Temperatur schließen. Eine genaue Angabe der Aktivierungsparameter ist somit nicht möglich. Doch soll an dieser Stelle ihre Größenordnung angegeben werden unter Verwendung einer linearen Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Aktivierungsenergie E_A ermittelt man aus der ARRHENIUS-Gleichung, und zwar aus der Steigung der Regressionsgeraden, die sich bei der graphischen Darstellung von $\ln k$ gegen $1/T$ (Abb. 22) ergibt.

$$\ln k = \ln A - E_A/RT$$

Die Aktivierungsenergie $\Delta H^{\ddagger}$ nach EYRING berechnet man aus der Steigung der bei der Korrelation von $\ln (k/T)$ mit $1/T$ resultierenden Regressionsgeraden. $85, 86, 87$)

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}$$

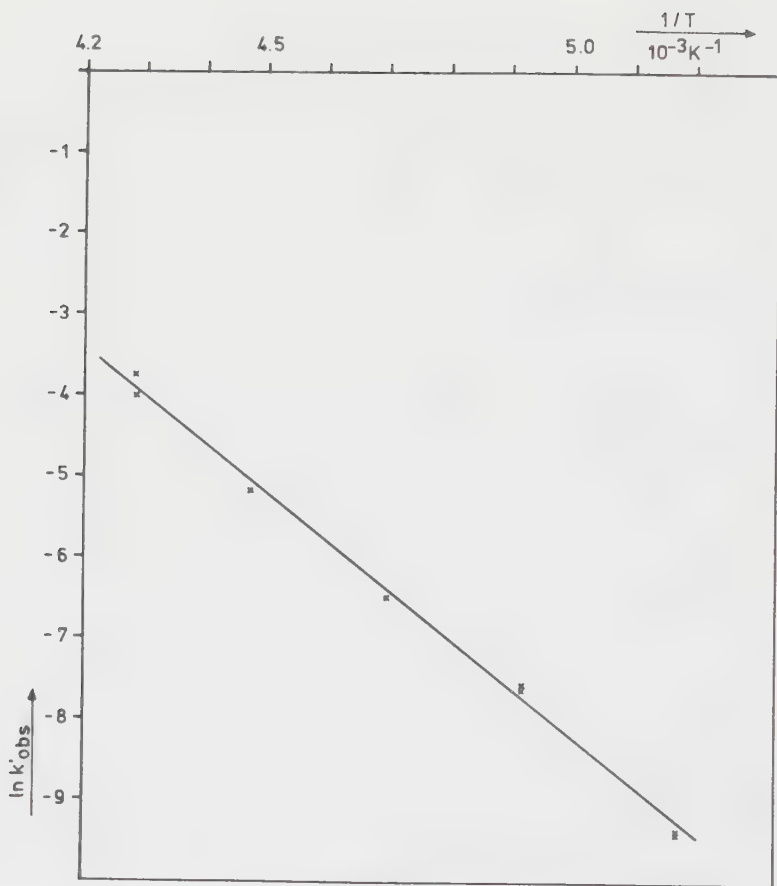


Abb. 22 Temperaturabhängigkeit der $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ katalysierten Addition von 2-Methyl-1-penten an Benzhydrylchlorid

$$-\frac{d \ln k/T}{d 1/T} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R}$$

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ errechnet man unter Verwendung des k-Wertes bei einer Meßtemperatur T.

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (\log k - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie bezieht sich auf die Meßtemperatur -70°C .

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

$$\begin{aligned} E_A &= 6000 \text{ K} \cdot 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 49.9 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 11.9 \text{ kcal mol}^{-1} \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Für $T = 203.15 \text{ K}$ ist

$$\log A = \log k + E_A / (4.576 T) = 9.967;$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= 5793 \text{ K} \cdot 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 48.1 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 11.5 \text{ kcal mol}^{-1} \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= 4.576 \cdot (-2.8340 - 10.32 - 2.3078) + 11500/203.15 = \\ &= -14.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= 11500 - 203.15 \cdot (-14.1) = 60.2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 14.4 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die Aktivierungsentropie für eine bimolekulare Bindungsbildung liegt normalerweise in der Größenordnung -20 bis $-25 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Der von uns gefundene Wert $\Delta S^\ddagger = -14 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ liegt damit etwas zu hoch. Ein genaues Bild des Übergangszustandes kann jedoch noch nicht gegeben werden.

D. Schlußfolgerungen und Ausblick

Diese Arbeiten haben gezeigt, daß es mit Hilfe eines einfachen kinetischen Modells ²⁴⁾ möglich ist, den Verlauf LEWIS-Säure-katalysierter Additionen von Alkylhalogeniden an Olefine qualitativ zu beschreiben, wenn der Dissoziationsschritt den Hauptbeitrag zur Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion liefert. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, die Solvolyskonstanten von Modellverbindungen zu verwenden, um Voraussagen zu machen, ob bei diesen Additionsreaktionen 1:1-Produkte entstehen können. Je kleiner die Aktivierungsenergie des Dissoziationsschrittes wird, indem man z.B. auf ein stärker ionisierendes Reaktionsmedium oder auf besser stabilisierte Carbeniumionen übergeht, umso unzuverlässiger werden die Solvolysdaten, um die relativen Additionsgeschwindigkeiten zweier Alkylhalogenide abzuschätzen.

Die nunmehr entwickelte Methode erlaubt es, Additionsgeschwindigkeiten von Alkylhalogeniden an Alkene direkt kinetisch zu vermessen, so daß die Solvolysdaten in Bälde durch einen besser zutreffenden Datensatz ersetzt werden können.

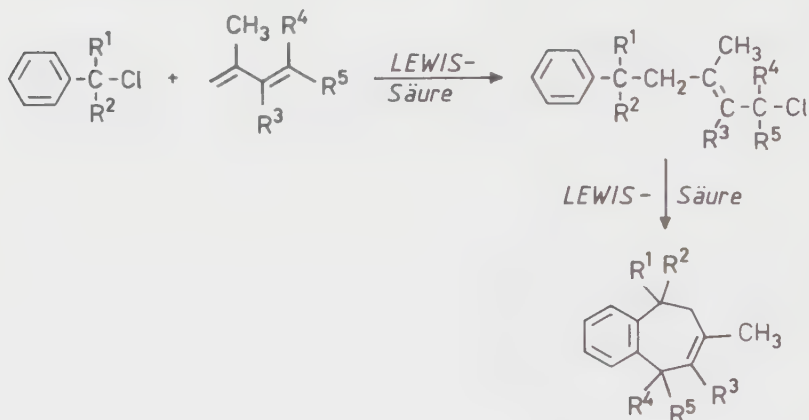
R. SCHNEIDER ^{87a)} diskutierte in seiner Diplomarbeit, wie Kombinationen von Alkylhalogeniden und Alkenen, die nach Tabelle 4 Polymere liefern, in Gegenwart anderer LEWIS-Säuren doch zu 1:1-Produkten vereinigt werden könnten. Mit der hier entwickelten kinetischen Methode sollte man in der Lage sein, das SCHNEIDERSche Modell experimentell zu verifizieren und systematisch für jede beliebige RX/Alken-Kombination den geeigneten Katalysator zu ermitteln.

Für weitere kinetische Arbeiten wäre ein Meßverfahren von Vorteil, das uns eine höhere Dichte von Meßpunkten liefert, so daß auch eine differentielle Auswertung der Konzentrations-Zeit-Kurven (z.B. nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten) durchgeführt werden kann. Da wir bei vielen Additionsreaktionen farbliche Veränderungen im Laufe der Zeit beobachten, bietet sich für eine kinetische Verfolgung der Alkylierungsreaktion die UV-Spektroskopie an. Aber auch NMR-spektroskopische Untersuchungen sollten zur Aufklärung des Additionsmechanismus hilfreich sein.

Weitere Informationen über quantitative Aspekte von LEWIS-Aciditäten, die für unsere Reaktionssysteme relevant sind, erwarten wir durch Leitfähigkeits-Titrations an Alkylhalogeniden mit LEWIS-Säuren. In Verbindung mit den relativen Reaktivitäten verschieden dotierter Alkylchloride, die von SCHNEIDER ^{87a)} vermessen wurden, läßt sich die Aussage machen, wie stark dissoziiert ein System aus LEWIS-Säure und Alkylhalogenid vorliegt. Damit sollte aber auch eine Aussage über die relative Stärke der untersuchten LEWIS-Säure möglich sein.

Außer den bereits in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen für Riechstoffe vom Moschus-Typ sollten auch andere Verbindungen dieses Typs, die nach Patentvorschriften von Nebenreaktionen begleitet werden, nach unserer Methode leicht zugänglich sein. Beispiele hierfür finden sich bereits in Kap. B.II.1.

Die bisher durchgeführten Versuche zur Synthese von Benzocycloheptenen lassen vermuten, daß auch weitere Siebenringsynthesen aus acyclischen 1:1-Produkten möglich sein sollten, wenn das an das α -Arylalkylhalogenid addierte 1,3-Dien in der 2-Stellung einen Methylsubstituenten trägt.



Es ist zu erwarten, daß einige dieser Benzocycloheptene wie das α -Himachalen als Riechstoffe verwendbar sind.

E. Experimenteller Teil

I. Präparative Arbeiten

Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

IR: IR-Spektralphotometer BECKMAN Acculab 1

NMR: 60 MHz ^1H -NMR: Spektrometer JEOL JNM-C-60-HL

60 MHz ^1H -NMR: Spektrometer JEOL PMX-60

25 MHz ^{13}C -NMR: Spektrometer JEOL JNM-PS-100

MS: Massen-Spektrometer VARIAN MAT CH 4

Massen-Spektrometer VARIAN MAT 311 A

Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden relativ zu $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als interner Standard aufgezeichnet.

Die flüssigkeitschromatographische Reinigung der Substanzen wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

Dosierpumpe der Firma LEWA Typ FL1 mit dazugehörigem Pulsationsdämpfer und Füllarmatur

Trennsäulen: 30 x 2.5 cm

stationäre Phase: Kieselgel der Firma MERCK (LiChroprep Si 60, 15-25 μm)

Probenaufgabeeventil: REODYN Typ R 6531 SV

Differentialrefraktometer: WATERS Typ R 401

1. Synthese der Ausgangsmaterialien

Darstellung von 2-Cyclopropylpropen (119) ⁸⁸⁾

a) 2-Cyclopropyl-propan-2-ol

Zu einem Gemisch von 18 g (0.74 mol) Magnesium in 100 ml abs. Ether tropft man langsam eine Mischung von 105 g (0.740 mol) Methyljodid in 200 ml abs. Ether und rührt noch 1 h im warmen Wasserbad. Man gibt nun unter Rühren langsam 50 g (0.59 mol) Acetylcyclopropan in 50 ml abs. Ether zu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach der Hydrolyse mit etwa 110 ml Eiswasser wird der Niederschlag mit ca. 200 ml ges. NH_4Cl -Lösung in Lösung gebracht, die wäßrige Phase zweimal mit 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen mit ges. NaHSO_3 -, ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Man trocknet mit Na_2SO_4 , destilliert das Lösungsmittel ab und erhält nach Destillation 47.4 g (64%) 2-Cyclopropyl-2-propan-ol. Sdp. 118 - 120°C (760 Torr) (Lit. 88: 123.4°C/760 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.13 - 0.42 (m; 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.6 - 1.1 (m; 1 H, CH), 1.17 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (br. s; 1 H, OH).

b) 2-Cyclopropylpropen (119)

Zu 37 g (0.37 mol) 2-Cyclopropyl-2-hydroxy-propan gibt man etwa 10 g KHSO_4 , erhitzt die Suspension und destilliert das Olefin über eine Kolonne ab. Dabei erhält man 17.6 g (57%) 2-Cyclopropylpropen. Sdp. 62°C/760 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.33 - 0.73 (m; 4 H, CH_2CH_2), 1.10 - 1.53 (m; 1 H, CH), 1.63 (s; 3 H, CH_3), 4.63 (br. s; 2 H, C=CH_2).

Darstellung von Chlormethoxyphenylmethan (18)

a) Benzaldehyddimethylacetal ⁸⁹⁾

53 g (0.50 mol) Benzaldehyd, 60 g (0.54 mol) Dimethylsulfit, 60 g Methanol und 1 ml methanolische Salzsäure (11.2%) werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach wenigen Minuten setzt eine stürmische Entwicklung von Schwefeldioxid ein, die nach einer Stunde nur noch schwach ist. Man erwärmt noch 2 h und macht das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen Natriummethylat alkalisch. Nach dem Schütteln mit 200 ml 40% iger KOH-Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert, über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Man erhält 62.4 g (82%) Benzaldehyddimethylacetal. Sdp. 87 - 88°C/10 Torr (Lit. 89: 92 - 94°C/14 Torr).

b) α -Methoxybenzylchlorid ⁹⁰⁾ (18)

62.4 g (0.410 mol) Benzaldehyddimethylacetal werden mit 64 ml (0.90 mol) frisch destilliertem Acetylchlorid und 1 ml Thionylchlorid gemischt. Man erwärmt eine halbe Stunde auf 55°C und läßt die gelbliche Lösung 18 h bei Raumtemperatur stehen. Schnelle Destillation im Hochvakuum liefert 55.2 g (86%) α -Methoxybenzylchlorid. Sdp. 68°C/0.05 Torr (Lit. 90: 71 - 72°C/0.1 Torr). Das Chlorid muß in der Kühltruhe aufbewahrt werden.

Darstellung von p-Methylcumylchlorid (87)

a) p-Methylacetophenon ⁹¹⁾

Zu 160 g (1.20 mol) wasserfreiem AlCl_3 in 400 ml 1,2-Dichlorethan

werden bei 0°C unter Rühren 82.0 g (1.04 mol) Acetylchlorid getropft. Unter Wasserkühlung tropft man langsam 92 g (1.0 mol) trockenes Toluol zu und rührt noch 1 h weiter. Danach versetzt man unter Eiskühlung portionsweise mit etwa 150 ml Eiswasser. Der entstandene Niederschlag wird mit 100 ml konz. Salzsäure bei Raumtemperatur in Lösung gebracht und die wäßrige Phase nach dem Abtrennen der organischen Phase dreimal mit je 80 ml 1,2-Dichlor-ethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser, 2% iger NaOH und wieder Wasser, trocknet mit K_2CO_3 und destilliert das Lösungsmittel ab. Anschließende Destillation liefert 116.8 g (84%) p-Methylacetophenon (Sdp. 108°C/17 Torr, Lit. 91: 110°C/14 Torr).

b) Dimethyl-p-tolylcarbinol ⁹²⁾

Man übergießt in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler 26.0 g (1.07 mol) Magnesiumspäne mit 100 ml absolutem Ether, tropft langsam 152 g (1.07 mol) Methyljodid in 230 ml Ether gelöst zu und rührt noch 1 h im warmen Wasserbad. Anschließend werden 116 g (0.864 mol) p-Methylacetophenon in 120 ml abs. Ether zugetropft und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wird mit 110 ml Eiswasser zersetzt und der Niederschlag mit 400 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung aufgelöst. Nach dem zweimaligen Waschen der wäßrigen Phasen mit Ether schüttelt man die vereinigten Etherphasen mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Destillation liefert 114.7 g (88%) p-Tolyl-propan-2-ol. Sdp. 106 - 109°C/18 Torr.

c) p-Methylcumylchlorid (87)

114 g (0.759 mol) p-Tolyl-propan-2-ol werden in 100 ml destilliertem Petrolether (bis 60°C) suspendiert und bei -30°C unter Rühren 1.5 h Chlorwasserstoff durchgeleitet. Das entstandene Wasser wird abpipettiert, CaCl_2 zugefügt und die Lösung nach nochmaligem kurzen Durchleiten von HCl auf Raumtemperatur aufgewärmt. Man zieht den Petrolether nach dem Filtrieren im Eisbad ab. Es bleiben 141 g (100%) ^1H -NMR-spektroskopisch reines 87 zurück. Beim Versuch der Destillation gehen bei 50 - 58°C/0.01 Torr HCl-Eliminierungsprodukte über. Die Eliminierungsprodukte können durch erneutes Einleiten von HCl in die gekühlte Lösung in Petrolether in 87 zurückverwandelt werden. Daher wurde 87 üblicherweise undestilliert in der Kühltruhe aufbewahrt und für die Additionsreaktionen eingesetzt. ^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.93 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.33 (s; 3 H, CH_3), 6.93 - 7.57 (m; 4 H, AA'BB'-System).

Darstellung von m-Methylcumylchlorid (99)

a) m-Methylbenzoesäuremethylester

272 g (2.00 mol) m-Methylbenzoesäure werden in einem 2 l Rundkolben in 600 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert und nacheinander 30 ml konz. Schwefelsäure und 192 g (6.00 mol) Methanol eingerührt. Die Carbonsäure löst sich weitestgehend und man erhitzt das Reaktionsgemisch 10 h unter Rückfluß. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird zweimal mit 80 ml 1,2-Dichlorethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet

und das Lösungsmittel abgezogen. Destillation liefert 262.6 g (87%) m-Methylbenzoesäuremethylester. Sdp. 100 - 103°C/10 Torr.

b) m-Tolyl-propan-2-ol

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer überschichtet man 36.5 g (1.50 mol) Magnesiumspäne mit 150 ml abs. Ether, tropft 213 g (1.50 mol) CH_3I in 350 ml abs. Ether zu und rührt noch 45 min im warmen Wasserbad. Eine Lösung von 90.1 g (0.60 mol) m-Methylbenzoesäuremethylester in 100 ml abs. Ether wird langsam zugetropft, 2 h unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit 200 ml Eiswasser zersetzt und der entstandene Niederschlag mit ges. NH_4Cl -Lösung in Lösung gebracht. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether und wäscht mit je 300 ml konz. NaHSO_3 -, NaHCO_3 -Lösung und Wasser. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels liefert Destillation im Vakuum 74.2 g (82%) m-Tolyl-propan-2-ol. Sdp. 67°C/2 Torr.

c) m-Methylcumylchlorid (99)

Man löst 74 g (0.55 mol) m-Tolyl-propan-2-ol in 400 ml destilliertem Petrolether, leitet unter Rühren bei 0°C für 2 h Chlorwasserstoff durch die Lösung, entfernt das entstandene Wasser mit der Pipette und läßt unter Zusatz von CaCl_2 langsam auf RT kommen. Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Eisbad liefert 87.6 g (95%) m-Methylcumylchlorid, das aufgrund seiner Tendenz zur Chlorwasserstoffabspaltung nicht destilliert wird. Es wird in der Tiefkühltruhe aufbewahrt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.93$ (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.36 (s; 3 H, CH_3), 6.9 - 7.5 (m; 4 H, Aromaten-H).

2. Darstellung des Katalysators

Es war von Vorteil, ZnCl_2 in homogener Lösung zu verwenden. Zu diesem Zweck wurden 50 g ZnCl_2 (kommerzielle Qualität, MERCK) in 60 ml Ether gelöst und mit 120 ml abs. Dichlormethan verdünnt. Diese Lösung (im Folgenden als $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ bezeichnet) kann weiter mit CH_2Cl_2 verdünnt werden. Niederschläge, die manchmal bei 20°C gebildet werden, können meist bei tiefer Temperatur wieder aufgelöst werden.

3. LEWIS-Säure-katalysierte Umsetzungen mit Alkylhalogeniden und Olefinen

3.1. Isopropylchlorid

Versuchte Umsetzung von Isopropylchlorid (6) mit Propen (19)

a) Im Bombenrohr kondensiert man bei -78°C zu 30 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ 1.68 g (40.0 mmol) Propen und fügt 3.14 g (40.0 mmol) Isopropylchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst zu. Nach dem Abschmelzen des Bombenrohres läßt man bei RT 36 Tage reagieren. Die braune Lösung wird auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, geschüttelt und nach dem Abtrennen der organischen Phase über CaCl_2 getrocknet. Vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels liefert 560 mg Rückstand, der nach $^1\text{H-NMR}$ größtenteils aus Methylenchlorid und Diethylether besteht. Ferner beobachtet man im Bereich von $\delta = 0.6 - 2.3$ ein komplexes Multipllett, das jedoch nicht auf ein

1 : 1-Additionsprodukt schließen läßt.

b) Man kondensiert bei -78°C in ein Bombenrohr 1.68 g (40.0 mmol) Propen und gibt 3.14 g (40.0 mmol) Isopropylchlorid zu. Unter Rühren wird langsam mit einer ges. Lösung von 25 g (0.18 mol) ZnCl_2 in 30 ml Ether versetzt. Nach dem Abschmelzen des Bombenrohres läßt man 36 Tage bei RT liegen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben, und man erhält 1.3 g Rohprodukt, das bei 30 Torr einer Kurzwegdestillation unterworfen wird. Dabei gehen bei 30 - 80°C (Bad) 245 mg und bei 80 - 100°C (Bad) 450 mg Substanz über; der Rest besitzt einen höheren Sdp. Die Siededaten $80^{\circ}\text{C}/30$ Torr würden auf das Chlorid eines C_6 -Alkans deuten. Das $^1\text{H-NMR}$ wie auch die GC-MS-Untersuchung sprechen gegen das Vorliegen eines 1 : 1-Additionsproduktes im Destillat. Es können lediglich massenspektroskopisch die Olefine eines verzweigten C_9 -, C_{12} - und C_{15} -Gerüsts nachgewiesen werden.

c) 1.68 g (40.0 mmol) Propen werden bei -78°C in 30 ml CH_2Cl_2 mit 3.14 g (40.0 mmol) Isopropylchlorid und 1.0 g (0.13 mol) AlCl_3 umgesetzt. Unter Rühren läßt man die Reaktionsmischung auf 0°C aufwärmen (Trockenrohr!) und noch 15 h bei dieser Temperatur stehen. Nach der wäßr. Aufarbeitung und dem Abdestillieren des Lösungsmittels zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum neben mehreren Signalen im Bereich von $\delta = 0.5 - 2.5$ drei an der Basis verbreiterte Singuletts bei $\delta = 0.82, 0.87$ und 1.17 .

Versuchte Umsetzung von Isopropylchlorid (6) mit Isobuten (21)

In ein Bombenrohr werden bei -78°C 1.4 g (25 mmol) Isobuten kondensiert und dazu 2.0 g (25 mmol) Isopropylchlorid gegeben. Man versetzt darauf langsam mit einer Lösung von 25 g (183 mmol) ZnCl_2 in 30 ml Ether und läßt das abgeschmolzene Bombenrohr 10 Tage bei RT liegen. Destillation nach der üblichen Aufarbeitung mit konz. wäbr. Ammoniaklösung und dem Trocknen mit CaCl_2 liefert 2.2 g Rohprodukt, das noch geringe Reste von Ether und Methylenchlorid enthält. Kurzwegdestillation bei 40 Torr liefert neben zwei kleineren Fraktionen bei RT (130 mg) und bis 80°C (120 mg) eine Fraktion von 700 mg zwischen 80 und 100°C (Bad), die einer GC-MS-Analyse unterworfen wird. Zu über 90% enthält diese Fraktion C_{12} -Einheiten.

Destilliert man den Rückstand bei $5 \cdot 10^{-2}$ Torr, so gehen zunächst 300 mg eines Substanzgemisches bei RT über und 450 mg lassen sich bei 30 - 50°C überdestillieren. Von dieser Fraktion wird wiederum eine GC-MS-Untersuchung vorgenommen. Sie besteht zu 60% aus C_{16} -Einheiten und zu etwa 20% aus C_{12} -Einheiten, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die nicht untersuchte Zwischenfraktion ebenfalls hauptsächlich C_{12} -Einheiten enthält. Die restlichen 20% verteilen sich auf verschiedene Produkte mit mehr als 16 C-Einheiten.

3.2 tert.-Butylchlorid (9)

Umsetzung von tert.-Butylchlorid (9) mit 1,3-Butadien (20)

9 (5.0 g, 54 mmol) und 20 (3.0 g, 55 mmol) werden in 60 ml Methy-

lenchlorid gelöst und bei -30°C 48 h lang mit 4 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ behandelt, wobei man 1.6 g (20%) 1-Chlor-5,5-dimethyl-2-hexen (29) erhält.

1-Chlor-5,5-dimethyl-2-hexen (29)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $50 - 65^{\circ}\text{C}$ (Bad)/4 Torr (Lit. 44)

Sdp. $47 - 47.5^{\circ}\text{C}/10$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.92$ (s; 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.95 (br. d, $J = 6.0$ Hz; 2 H, 4-H), 3.99 (br. d, $J = 6.0$ Hz; 2 H, CH_2Cl), 5.68 (m; 2 H, olef. H).

IR (Film): 3030, 2950, 2900, 2860, 2835 (CH), 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1465 (CH-Def-Schwingg), 1435, 1385, 1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1240, 1235, 1195, 1070, 965 (CH-out-of-plane, trans-Olefin), 730, 670 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/e = 146/147/148/149$ (10%/1%/3%/0.3%, M^+), 131 (59%), 110 (24%), 97 (35%), 95 (98%), 89 (59%), 75 (79%), 71 (6%), 57 (100%).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$ (146.66)

Ber C 65.51 H 10.31

Gef C 65.71 H 10.58

Versuchte Umsetzung von tert.-Butylchlorid (9) mit Isobuten (21)

2.75 g (50.0 mmol) Isobuten werden bei -78°C in 30 ml CH_2Cl_2 kondensiert und zu einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Lösung von 10 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben. Man tropft unter Rühren langsam 4.63 g (50.0 mmol) tert.-Butylchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 zu, läßt auf 0°C aufwärmen (Trockenrohr!) und dann 15 h lang bei 0°C stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Lösungsmittel bei 40°C abdestilliert und das Produktgemisch einer Kurzwegdestillation unterworfen.

Man erhält folgende Fraktionen: 1) 75 - 85°C/20 Torr: 1.27 g
2) 85 - 90°C/20 Torr: 0.61 g
3) 40 - 70°C/ 1 Torr: 0.18 g
4) 60 - 70°C/10⁻² Torr: 0.72 g

Die Fraktionen 1 und 2 sind nach der GC-MS-Analyse identisch und bestehen zu über 95% aus 2 C₁₂-Produkten; der Rest ist einem C₁₆-Produkt zuzuordnen. Die Fraktion 4 zeigt mit Massenpeaks bei m/e = 224 ein Gemisch von C₁₆-Produkten.

Versuchte Umsetzung von t-Butylchlorid (9) mit Styrol (22)

Zu einer Lösung von 8 ml ZnCl₂-Et₂O in 60 ml Methylenchlorid werden bei -78°C zunächst 3.7 g (40 mmol) 9 in 10 ml Dichlormethan und dann 4.2 g (40 mmol) 22 in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 24 h bei -30°C zeigt das ¹H-NMR nach der üblichen Aufarbeitung unumgesetzte Edukte.

Führt man dieselbe Reaktion bei 0°C durch, so kann man nach 20 h im ¹H-NMR neben nicht umgesetztem 9 nur polymerisiertes 22 nachweisen.

3.3. 1-Chlor-1-phenylethan (10)

Umsetzung von 1-Chlor-1-phenylethan (10) mit 1,3-Butadien (20)

20 (2.16 g, 39.9 mmol) und 10 (5.60 g, 40.0 mmol) werden zu 4 ml ZnCl₂-Et₂O in 65 ml CH₂Cl₂ gegeben und 22 h bei -30°C im Kryostaten stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung liefert die

Kurzwegdestillation 3.88 g (50%) eines Gemisches der 1 : 1-Additionsprodukte 1-Chlor-5-phenyl-2-hexen (31) und 3-Chlor-5-phenyl-1-hexen (32) im Verhältnis 77 : 23. Sdp. (Bad) 55 - 65°C/0.01 Torr.

Da die beiden Isomeren destillativ nur schwer zu trennen sind, wurde versucht, durch Umsetzung mit 4 ml SnCl_4 in 30 ml CH_2Cl_2 unter Zutropfen von 500 mg des Isomerengemisches in 10 ml CH_2Cl_2 bei 0°C das Gemisch in das thermodynamisch stabilere 1,4-Additionsprodukt zu überführen. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wird auf 200 ml konz. Ammoniaklösung gegossen, die ammoniakalische Phase zweimal mit Methylenchlorid gewaschen und dann nochmals die organischen Phasen mit Ammoniaklösung geschüttelt. Das ^1H -NMR zeigt keine Verschiebung des Isomerenverhältnisses. Bei 24 stündiger Behandlung mit 6 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ in 30 ml CH_2Cl_2 bei 0°C erfolgt eine Verschiebung des Isomeren-Verhältnisses zum 1,4-Additionsprodukt. Fraktionierte Destillation führte dann zu reinem 31 als dem höher siedenden Isomeren.

1-Chlor-5-phenyl-2-hexen (31)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 60 - 65°C (Bad)/0.01 Torr (Lit. 47: 100 - 110°C/4 Torr).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.24 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 2.15 - 2.50 (m; 2 H, CH_2), 2.5 - 3.0 (m; 1 H, 5-H), 3.89 (dd, J = 6 Hz; 2 H, CH_2Cl), 5.6 (m; 2 H, Vinyl-H), 7.16 (br. s; 5 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3070, 3050, 3015, 2945, 2910, 2860 (CH), 1660 (C=C), 1600, 1490 (Aromatengerüst), 1445, 1370, 1240, 1020, 965 (CH-wagging, trans-Olefin), 900, 760, 695 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

MS (96 eV): m/e = 194 (1%, M^+), 158 (3%), 143 (3%), 105 (100%), 89 (2%).

$C_{12}H_{15}Cl$ (194.70)

Ber C 74.03 H 7.77

Gef C 73.96 H 7.64

3-Chlor-5-phenyl-1-hexen (32)

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.24 (d, J = 7 Hz; CH_3), 1.8 - 2.4 (m; CH_2), 3.8 - 4.3 (m; $CHCl$), 4.9 - 5.3 (m; olef. H), andere Signale durch 31 Absorptionen maskiert.

IR (Film): 1640 ($C=CH_2$), 985, 925 cm^{-1} (CH-wagging, terminale Vinylgruppe), andere Wellenzahlen durch Signale von 31 verdeckt.

Umsetzung von 1-Chlor-1-phenylethan (10) mit Styrol (22)

Eine Lösung von 10 (5.6 g, 40 mmol) in 20 ml Methylenchlorid wird bei $-78^\circ C$ zu einer Lösung von 22 (4.2 g, 40 mmol) und 8 ml $ZnCl_2-Et_2O$ in 80 ml Methylenchlorid gegeben. Man läßt auf $0^\circ C$ aufwärmen und arbeitet nach 22 h mit einer wäßr. konz. Ammoniaklösung auf. Destillation liefert 7.0 g (72%) 34 als Mischung zweier Diastereomere.

1-Chlor-1,3-diphenylbutan (34)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $78 - 85^\circ C$ (Bad)/0.001 Torr.

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.23, 1.30 (2 d, J = 8 Hz; 3 H, CH_3 der beiden Diastereomeren), 2.3 (m; 2 H, CH_2), 3.1 (m; 1 H, 3-H), 4.5 (m; 1 H, 1-H beider Diastereomere), 7.2 (m; 10 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3075, 3055, 3020, 2950, 2920, 2860 (CH), 1940, 1870, 1800, 1740 (Aromaten-Oberschwingg), 1605, 1585, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1375, 1360, 1260, 1065, 1045, 1025, 1018, 905, 890, 830, 760, 692 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

MS (96 eV): $m/e = 244/245/246/247$ (0.2%/3.3%/0.3%/0.7%, M^+), 208 (11%), 193 (6%), 139 (3%), 105 (100%), 77 (48%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (244.77)

Ber C 78.51 H 7.00

Gef C 78.34 H 6.93

Versuchte Umsetzung von 1-Chlor-1-phenylethan (10) mit Isopren (23) ⁴⁷⁾

Zu 11.2 g (80.0 mmol) 10 gibt man 120 mg (0.881 mmol) ZnCl_2 in einen Rundkolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter. Unter Rühren werden während 15 min 5.44 g (80.0 mmol) Isopren zugetropft. Die anfangs schwach gelbliche Lösung beginnt nach einigen Minuten plötzlich zu sieden und verfärbt sich dunkelbraun. Nach dem Zutropfen wird noch kurze Zeit weitergerührt und dann 2 h auf 40°C erwärmt. Zur Neutralisation des Katalysators wird mit 8.5 g (80 mmol) Na_2CO_3 versetzt und die Produkte aus dem Gemisch abdestilliert.

Die erste Fraktion (4.2 g, RT -70°C /4 Torr) besteht zu fast 100% aus nicht umgesetztem 10. In der zweiten Fraktion (70 - 140°C/4 Torr) finden sich nach dem ^1H -NMR durch Auswertung des Integrationsverhältnisses aliphatischer zu aromatischer Protonen neben 32% unzersetztem 10 kleine Mengen des 1 : 1-Additionsproduktes von α -Phenylethylchlorid und Styrol (durch Eliminierung von α -Phenyl-

ethylchlorid) und ca. 52% höherer Additionsprodukte des Isoprens (Polymere). Bezogen auf eingesetztes 10 sind das ca. 1.2 g. Der Rückstand (9.1 g) läßt sich nach dem $^1\text{H-NMR}$ als polymerisierte Edukte identifizieren. Durch Auswertung der Integration finden sich hier ca. 5.6 g eingesetztes 10 wieder. Auch das eingesetzte Isopren kann im Destillat und im Rückstand quantitativ nachgewiesen werden.

Versuchte Umsetzung von 1-Chlor-1-phenylethan (10) mit α -Methylstyrol (24)

10 (11 g, 78 mmol) wird zu einer Mischung von 24 (9.4 g, 80 mmol) und ZnCl_2 (120 mg) gegeben und 4 h bei 50°C gehalten. Aufarbeitung nach Lit. 47 führte zu 0.7 g 10, 7.5 g (80%) 37 und polymerem Material.

1,1,3,-Trimethyl-3-phenylindan (37)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $100 - 120^\circ\text{C}$ (Bad)/0.05 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ 93 (CCl_4): $\delta = 1.03$ (s; 3 H, CH_3), 1.32 (s; 3 H, CH_3), 1.63 (s; 3 H, CH_3), 2.15 und 2.40 (AB-System, $J = 13$ Hz; 2 H, CH_2).

3.4. Cumylchlorid (13)

Umsetzung von Cumylchlorid (13) mit Propen (19)

Eine 1M BCl_3 -Lösung in Methylenchlorid (2 ml) wird bei -78°C zu einer Lösung von 19 (2.1 g, 50 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 gegeben. Dazu tropft man eine Lösung von 3.1 g (20 mmol) 13 in 20 ml CH_2Cl_2 und läßt 6 h bei -78°C reagieren. Die Lösung wird auf Wasser gegossen,

gewaschen (2 x 25 ml H₂O) und getrocknet (CaCl₂). Kurzwegdestillation liefert 3 g eines farblosen Öls (Sdp. 48 - 60°C (Bad)/0.02 Torr). Durch HPLC-Trennung erhält man 1.7 g (43%) 2-Chlor-4-methyl-4-phenylpentan ($R_t = 17.5'$) und 0.6 g (15%) 2-Chlor-2-methyl-3-phenylpentan ($R_t = 15'$). In den anderen Fraktionen ($R_t = 9'$ und $10'$) finden sich nach ¹H-NMR höhere Additionsprodukte. Daten zur HPLC-Trennung: mobile Phase: Petrolether; stationäre Phase: Kieselgel (15 - 35 μ); Druck: 9.5 b / 15 ml min⁻¹; T = 23°C.

2-Chlor-4-methyl-4-phenylpentan (38)

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Sdp. 48 - 55°C (Bad)/0.05 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.26$ (d, $\underline{J} = 7$ Hz; 3 H, 2-CH₃), 1.33 (s; 3 H, 4-CH₃), 1.44 (s; 3 H, 4-CH₃), 2.13 (d, $\underline{J} = 6$ Hz; 2 H, CH₂), 3.74 (sextett, $\underline{J} = 6.3$ Hz; 1 H, 2-H), 7.24 (br. s; 5 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3080, 3055, 3020, 2960, 2920, 2870 (CH), 1600, 1492 (Aromaten-Gerüst), 1470, 1460, 1450, 1442, 1390, 1375, 1368 (C(CH₃)₂), 1258, 1110, 1100, 1080, 1030, 1020, 835, 760, 693 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

MS (70 eV): m/e = 196/197/198/199 (25%/3%/8%/1%, M⁺), 160 (10%), 145 (29%), 119 (100%), 91 (73%), 77 (15%).

C₁₂H₁₇Cl (196.71)

Ber C 73.27 H 8.71

Gef C 72.94 H 8.60

2-Chlor-2-methyl-3-phenylpentan (39)

Ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Sdp. 44 - 48°C (Bad)/

0.05 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.73 (t, J = 7 Hz; 3 H, 4- CH_3), 1.44 (s; 3 H, 2- CH_3), 1.49 (s; 3 H, 2- CH_3), 1.6 - 2.3 (m; 2 H, CH_2), 2.65 (dd, J = 11.4, 3.4 Hz; 1 H, 3-H), 7.24 (s; 5 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3080, 3055, 3020, 2960, 2925, 2870 (CH), 1598, 1488 (Aromaten-Gerüst), 1463, 1456, 1447, 1380, 1372, 1364 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1213, 1196, 1123, 1108, 1070, 1024, 900, 802, 760, 728, 693 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

MS (70 eV): m/e = 196/197/198/199 (12%/1.3%/3.5%/0.4%, M^+), 160 (59%), 145 (65%), 131 (96%), 119 (100%), 91 (99%), 77 (21%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (196.71)

Ber C 73.27 H 8.71

Gef C 72.86 H 8.65

Umsetzung von Cumylchlorid (13) mit 1,3-Butadien (20)

Eine 1 M BCl_3 -Lösung in Methylenchlorid (2 ml) wird zu einer Lösung von 1.6 g (30 mmol) 20 in 30 ml CH_2Cl_2 bei -78°C gegeben. Nach einer tropfenweisen Zugabe von 13 (3.1 g, 20 mmol) läßt man das Reaktionsgemisch 17 h bei -78°C stehen und arbeitet danach mit Wasser auf, wie oben beschrieben. Kurzwegdestillation liefert 2.7 g (65%) 40.

(E)-1-Chlor-5-methyl-5-phenyl-2-hexen (40)

Farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp. $65 - 80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.30 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.33 (m; 2 H, 4-H), 3.83 (m; 2 H, CH_2Cl), 5.45 (m; 2 H, olefin. H), 7.18 (br. s; 5 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3085, 3055, 3030, 2960, 2920, 2870 (CH), 1660 (C=C), 1600, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1465, 1460, 1440, 1380, 1363 (C(CH₃)₂), 1332, 1280, 1245, 1185, 1077, 1030, 968 (CH-wagging, trans-Olefin), 760, 693 cm⁻¹ (monosubst. Aromat).

MS (96 eV) m/e = 208/209/210 (0.2%/0.1%/0.2%, M⁺), 172 (2%), 157 (3%), 119 (100%), 91 (28%).

C₁₃H₁₇Cl (208.73)

Ber C 74.80 H 8.21

Gef C 75.03 H 7.81

Cyclisierung von 40

1) 0.5 g (2.4 mmol) 40 in 10 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren langsam bei 0°C zu einer Mischung von 50 ml abs. CH₂Cl₂, 0.5 g (6 mmol) ZnO und 0.22 g (0.85 mmol) SnCl₄ getropft und innerhalb 4 h auf RT aufgewärmt. Ein nach der üblichen Aufarbeitung aufgenommenes ¹H-NMR des Rohproduktes zeigt mehr als 70% 1,1-Dimethyl-3-vinyl-indan (96). Weitere Versuche bei tieferer Temperatur und weniger Katalysator führten nicht zur Cyclisierung. Ebenso war 96 unter BCl₃- oder ZnCl₂-Et₂O-Katalyse nicht zugänglich.

2) In eine Suspension von 1.0 g (12 mmol) ZnO in 100 ml abs. CH₂Cl₂ und 1 ml TiCl₄ wird unter Rühren bei 0°C 1.0 g (4.8 mmol) 40 in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach der Aufarbeitung und Destillation im Hochvakuum erhält man 0.24 g (29%) 96. Da das Roh-¹H-NMR-Spektrum noch eine Menge von unzersetztem 40 zeigt (Destillation liefert 45% 40), wurde ein weiterer Versuch unter Erhöhung der Reaktionszeit aber sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Nach 17 h bei

0°C zeigt das Roh-¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Produktgemisch, aus dem 0.15 g (15%) des cyclisierten, jedoch durch anschließende HCl-Anlagerung entstandenen 1-(α -Chlorethyl)-3,3-dimethylindan (98) herausdestilliert werden können. 40 ist neben polymerisiertem Material nicht mehr nachzuweisen.

1,1-Dimethyl-3-vinyl-indan (96)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 55 - 65°C (Bad)/10⁻² Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.20, 1.37 (2s; 6 H, C(CH₃)₂), ~1.4 - 2.5 (m; 2 H, CH₂), 3.49 - 4.07 (m; 1 H, 3-H), 5.08 (dd, J_{gem} = 2 Hz, J_{cis} = 8 Hz; 1 H, Vinyl-H), 5.13 (dd, J_{gem} = 2 Hz, J_{trans} = 18 Hz; 1 H, Vinyl-H), 5.82 (ddd, J_{trans} = 18 Hz, J_{cis} = 9 Hz, J_{vic} = 8 Hz; 1 H, Vinyl-H), 7.08 (mc; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3060, 3000, 2940, 2910, 2850 (CH), 1640 (C=CH₂), 1600, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1475, 1450, 1380, 1360 (C(CH₃)₂), 1245, 985, 900 (terminale Vinylgruppe), 750 (orthodisubst. Aromat), 735, 690, 665 cm⁻¹.

1-(α -Chlorethyl)-3,3-dimethylindan (98)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 55 - 70°C (Bad)/10⁻² Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.19, 1.39 (2 s; C(CH₃)₂), 1.58 (d, J = 6.5 Hz; 3 H, ClCH-CH₃), 2.00 (d, J = 8.5 Hz; 2 H, CH₂), 3.53 (m; 1 H, 1-H), 4.48 (m; 1 H, CHCl), 7.15 (mc; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3050, 3040, 3010, 2950, 2920, 2860 (CH), 1598 (Aromaten-Gerüst), 1475, 1450, 1375, 1360 (C(CH₃)₂), 1080, 1015, 790, 750 (ortho-disubst. Aromat) 730, 695 cm⁻¹.

MS (70 eV): $m/e = 208/209/210/211$ (9%/1%/2.2%/0.3%, M^+), 193 (15%), 172 (6%), 157 (65%), 145 (100%), 129 (57%), 117 (74%), 115 (67%).

Versuchte Umsetzung von Cumylchlorid (13) mit Cyclopentadien

In 50 ml auf -78°C gekühltes CH_2Cl_2 und 8 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ wird eine Mischung aus 3.1 g (20 mmol) 13 und 1.5 g (20 mmol) Cyclopentadien (in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst) getropft. Aufarbeitung nach 4 h liefert ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das lediglich polymerisiertes Cyclopentadien und wenig nicht umgesetztes 13 zeigt. Destillation im Hochvakuum liefert α -Methylstyrol, nicht umgesetztes 13, ein Dimeres von α -Methylstyrol, und in der letzten Fraktion (120 mg) möglicherweise eine Spur eines 1 : 1-Addukts aus 13 und Cyclopentadien. Darauf deutet ein breites Triplett bei $\delta = 3.8$ im $^1\text{H-NMR}$. Weitere Versuche mit der Hälfte der oben eingesetzten Katalysatormenge und einer Reduzierung der Reaktionszeit auf 1 bzw. 3 h, zeigten auch hier nicht die 1 : 1-Additionsverbindung, sondern nur größtenteils nicht umgesetztes 13, Zersetzungsprodukte von 13 und polymeres Cyclopentadien.

Cyclisierung von 1-Chlor-3,5-dimethyl-5-phenyl-2-hexen (43)⁹⁴⁾

0.85 g (3.8 mmol) 43 werden in 8.5 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und bei -20°C zu einer Mischung von 3.5 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$, 0.85 g ZnO und 85 ml abs. CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h Rühren bei -20°C wird mit konz. wäbr. Ammoniaklösung aufgearbeitet und nach dem Trocknen über CaCl_2 und dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 0.30 g (42%) 93.

1,2-Benzo-3,3,5-trimethyl-1,5-cycloheptadien (93)

Farblose, leicht viskose Flüssigkeit, Sdp. 45 - 60°C (Bad)/
10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.37 (s; 6 H, C(CH₃)₂), 1.77 (br. s; 3 H, CH₃),
2.35 (br. s; 2 H, CH₂), 3.43 (br. d, $\underline{J}$ = 6 Hz; 2 H, CH₂), 5.75
(br. t, $\underline{J}$ = 6 Hz; 1 H, Olefin-H), 6.81 - 7.43 (m; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3080, 3040, 3000, 2940, 2900, 2850 (CH), 1670 (C=C),
1595, 1485 (Aromaten-Gerüst), 1465, 1455, 1450, 1440, 1430, 1380,
1370, 1360 (C(CH₃)₂), 1290, 1270, 1185, 1160, 1150, 1110, 1080,
1065, 1040, 940, 900, 850, 810, 785, 770, 750, 735 (C-H, out-of-
plane; 1,2-disubst. Aromat), 690, 630 cm⁻¹.

MS (90 eV): m/e = 186/187 (78%/17%, M⁺), 171 (83%), 156 (31%), 143
(100%), 129 (74%), 119 (20%).

Umsetzung von Cumylchlorid (13) mit α -Methylstyrol (24)

Eine Lösung von 13 (3.9 g, 25 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wird innerhalb
von 10' zu einer vorgekühlten (-78°C) Lösung von ZnCl₂-Et₂O (10 ml)
in 40 ml CH₂Cl₂ gegeben. Darauf tropft man eine Lösung von 24
(2.95 g, 25.0 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ innerhalb von 30' zu und läßt
das Reaktionsgemisch 17 h bei -78°C stehen, um nach Aufarbeitung
und Destillation 3.4 g (58%) 44 zu erhalten. Der Destillationsrück-
stand enthält höhermolekulares Material.

4-Methyl-2,4-diphenyl-1-penten (44)

Farbloses Öl, Sdp. 75 - 82°C (Bad)/10⁻⁴ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.22 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.80 (s; 2 H, CH_2), 4.75 (br. s; 1 H, olef. H), 5.08 (br. s; 1 H, olef. H), 7.16 (m; 10 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3075, 3050, 3015, 2950, 2920, 2860 (CH), 1940, 1875, 1795, 1740 (Aromaten-Oberschwingung), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1595, 1570, 1490 (Aromat), 1466, 1459, 1440, 1380, 1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1318, 1300, 1282, 1180, 1152, 1105, 1095, 1070, 1065, 1023, 895 (terminale Vinylgruppe), 770, 760, 720, 695, 690 (2 monosubst. Aromaten).

MS (70 eV): m/e = 236/237 (87%/18%, M^+), 180 (24%), 119 (100%), 117 (6%), 103 (7%), 77 (14%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ (236.36)

Ber C 91.47 H 8.53

Gef C 90.99 H 8.73

Cyclisierung von 4-Methyl-2,4-diphenyl-1-penten (44)

Man leitet kurz in eine Lösung von 3 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ und 4 ml CH_2Cl_2 Chlorwasserstoff ein, fügt langsam mit einer Pipette eine Lösung von 150 mg (0.63 mmol) 44 in 1 ml CH_2Cl_2 zu und rührt 3 h bei RT. Nach der üblichen Aufarbeitung mit konz. wäbr. Ammoniak-Lösung zeigt das $^1\text{H-NMR}$ neben Spuren von 44 eine geringe Menge von Cumylchlorid und zu über 90% 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan (37), dessen $^1\text{H-NMR}$ nach Lit.⁹³⁾ und Lit.⁹⁵⁾ zugeordnet werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.03 (s; 3 H, 1- CH_3), 1.32 (s; 3 H, 1- CH_3), 1.63 (s; 3 H, 3- CH_3), 2.12 - 2.45 (AB-System; 2 H, CH_2 (2.15, H_A und 2.4, H_B , J_{AB} = 13 Hz)).

3.5. p-Methylcumylchlorid (87)

Addition von p-Methylcumylchlorid (87) an Isobuten (21)

60 ml abs. CH_2Cl_2 werden auf -78°C gekühlt, mit 5 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ versetzt und 2.2 g (39 mmol) Isobuten in 5 ml gekühltem CH_2Cl_2 zugegeben. Man tropft langsam 3.4 g (20 mmol) 87 in 20 ml CH_2Cl_2 während 1 h zu und arbeitet nach 4 h bei -78°C mit konz. NH_4Cl -Lösung auf, trocknet und zieht das Lösungsmittel ab. Destillation im Vakuum liefert 4.2 g (93%) 90.

2-Chlor-2,4-dimethyl-4-p-methylphenyl-pentan (90)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $73 - 90^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-2} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.27$ (s; 6 H, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 2.32 (s; 5 H, p- CH_3 , CH_2), 6.99 , 7.21 (AA',BB'-System, $J = 8.4$ Hz; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3100, 3060, 3030, 2970, 2930, 2880 (CH), 1520 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1465, 1455, 1395, 1375 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1350, 1240, 1200, 1130, 1120, 1108, 1090, 1020, 910, 812, 772 (p-disubst. Aromat), 720 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 224/225/226/227 (1.3%/0.2%/0.3%/0.1%, M^+), 188 (20%), 173 (69%), 133 (100%), 91 (10%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (224.77)

Ber C 74.81 H 9.42

Gef C 74.16 H 9.31

Cyclisierung von (90)

Zu 20 ml auf 0°C gekühltes abs. CH_2Cl_2 gibt man 8 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ und tropft langsam innerhalb 1 h 3.0 g (13 mmol) 90 in 50 ml CH_2Cl_2 zu. Nach 5 h bei 0°C arbeitet man in der gewohnten Weise mit Ammoniumchlorid-Lösung auf. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt sauberes 84. Destillation liefert 1.9 g (76%) 1,1,3,3,5-Pentamethylindan 84. Sdp. 45 - 65°C (Bad)/10⁻² Torr.

Acetylierung des 1,1,3,3,5-Pentamethylindan (84)

Das cyclisierte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reine Rohprodukt 84 (2.5 g, 13 mmol) wird in 5 ml 1,2-Dichlorethan gelöst, bei RT zu einer Mischung von 1.95 g (14.6 mmol) AlCl_3 und 1.1 g (14 mmol) Acetylchlorid in 10 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Man rührt 15 h und hydrolysiert anschließend mit 20 g Eis. Nach der Zugabe von NH_4Cl -Lösung wird die wäßr. Phase noch dreimal mit je 10 ml 1,2-Dichlorethan extrahiert, die organischen Phasen mit H_2O , 2% iger NaOH und wieder mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Destillation bei 10⁻² Torr liefert 2.3 g (77%) 84'.

6-Acetyl-1,1,3,3,5-pentamethylindan (84')

Farblose nach Moschus riechende Kristalle, Schmp. 63 - 64°C (aus $\text{CH}_3\text{OH/H}_2\text{O}$, 2/1).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.30 (s; 12 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.91 (s; 2 H, CH_2), 2.49 (br. s; 6 H, 5- CH_3 u. $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$), 6.87, 7.33 (2 br. s; 2 H, Aromaten-H).

IR (CHBr₃): 3010, 2950, 2920, 2900, 2855 (CH), 1650 (C=O), 1593, 1540 (Aromaten-Gerüst), 1470, 1450, 1443, 1433, 1425, 1373, 1363 (C(CH₃)₂), 1300, 1175, 1115, 1065, 1018, 993, 970, 940, 915, 880, 860 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/e = 230/231 (24%/4%, M⁺), 215 (100%), 173 (16%).

C₁₆H₂₂O (230.35)

Ber C 83.42 H 9.63

Gef C 83.36 H 9.62

Addition von p-Methylcumylchlorid (87) an 2-Methyl-2-buten (89)

Zu 60 ml abs. CH₂Cl₂ gibt man bei -78°C 3 ml ZnCl₂-Et₂O, 3.0 g (43 mmol) 89 in 10 ml CH₂Cl₂ und 6.75 g (40.0 mmol) 87 in 10 ml CH₂Cl₂. Nach 3 h zeigt eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung noch unverbrauchtes 87. Man läßt innerhalb von 10 h auf RT aufwärmen und arbeitet wie üblich mit 20% iger NH₄Cl-Lösung auf. Das Rohprodukt besteht nach dem ¹H-NMR fast gänzlich aus der cyclisierten Verbindung. Destillation liefert 6.7 g (83%) 81. Sdp. 80 - 90°C (Bad)/10⁻² Torr. ⁶¹)

Acetylierung des 1,1,2,3,3,5-Hexamethylindans (81)

Zu 8 ml 1,2-Dichlorethan gibt man 3.2 g (24 mmol) AlCl₃, kühlt auf 0°C und tropft langsam nacheinander 1.65 g (21.0 mmol) Acetylchlorid in 5 ml 1,2-Dichlorethan und 4.00 g (19.7 mmol) 81 in 5 ml 1,2-Dichlorethan zu. Man rührt noch 15 h bei RT, hydrolysiert mit 20 g Eis, fügt etwas konz. HCl zu und trennt die organische Phase ab. Nach der Extraktion der wäBr. Phase mit 1,2-Dichlorethan werden die vereinigten organ. Phasen mit Wasser, 2% iger NaOH und wieder

mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Destillation im Vakuum liefert 4.0 g (83%) 77.

6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan (77)

Farblose Kristalle von Moschus-artigem Geruch, Schmp. 59 - 60°C (aus CH_3OH/H_2O , 2/1), Sdp. 92 - 110°C (Bad)/ 10^{-2} Torr.

1H -NMR (CCl_4): δ = 0.97 (d, J = 7 Hz; 3 H, 2- CH_3), 1.06, 1.27 (2 s; 12 H, 1,1,3,3- CH_3), 1.77 (q, J = 7 Hz; 1 H, $CHCH_3$) 2.48, 2.50 (2s; 5- CH_3 u. $O=C-CH_3$), 6.93 (br. s; 1 H, 4-H), 7.40 (br. s; 1 H, 7-H).

IR (Film): 3020, 2965, 2955, 2925, 2875 (CH), 1680 (C=O), 1610, 1560 (Aromaten-Gerüst), 1490, 1470, 1460, 1450, 1440, 1395, 1380, 1367, 1360 ($C(CH_3)_2$), 1260, 1230, 1090, 1085, 1040, 1023, 990, 945, 890, 650 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 244/245 (26%/5%, M^+), 229 (100%), 187 (15%).

$C_{17}H_{24}O$ (244.38)

Ber C 83.55 H 9.90

Gef C 84.18 H 9.84

Addition von p-Methylcumylchlorid (87) an 2-Methyl-1-penten (88)

Zu 60 ml abs. auf -78°C gekühltem CH_2Cl_2 werden 5 ml $ZnCl_2-Et_2O$ gegeben und nacheinander 2.5 g (30 mmol) 88 in 5 ml CH_2Cl_2 und 3.3 g (20 mmol) 87 in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die anfangs rote Lösung hellt sich während der Reaktion wieder auf nach gelb.

Nach 3 h bei -78°C wird mit NH_4Cl -Lösung aufgearbeitet und Destillation im Vakuum liefert 3.9 g (90%) 86.

1,1,3,5-Tetramethyl-3-propyl-indan (86)

Farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp. 84 - 87°C (Bad)/10⁻² Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.57 bis ~1.5 (m; CH₂CH₂CH₃), 1.10, 1.35 und 1.48 (3 s; 3 CH₃) (bisherige Signale zusammen 16 H), 2.26, 2.30 (2 s; CH₂ u. CH₃, zusammen 5 H), 6.84 - 7.4 (m; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3040, 2975, 2940, 2885 (CH), 1605 (Aromat, sehr kleines Signal), 1515, 1465, 1460, 1450, 1445, 1390, 1380, 1362 (C(CH₃)₂), 1190, 1115, 1025, 1015, 810, 730, 710 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/e = 216/217 (28%/5%, M⁺), 201 (24%), 187 (6%), 173 (100%), 159 (8%), 145 (10%), 133 (35%).

Acetylierung des 1,1,3,5-Tetramethyl-3-propyl-indan (86)

4 ml 1,2-Dichlorethan werden mit 1.6 g (12 mmol) wasserfreiem AlCl₃ und 0.8 g (10 mmol) Acetylchlorid versetzt, auf 0°C gekühlt und langsam 2.0 g (9.2 mmol) 86 in 2.5 ml Dichlorethan zugetropft. Nach 15 h wird wie oben aufgearbeitet und destilliert: 1.9 g (80%) 86'.

6-Acetyl-1,1,3,5-tetramethyl-3-propyl-indan (86')

Gelbliches Öl, Sdp. 85 - 100°C (Bad)/10⁻² Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.8 - 2.4 (m; CH₂CH₂CH₃), 1.25 (2; 3-CH₃) (bisherige Signale zusammen 10 H), 1.30 (s; 6 H, C(CH₃)₂), 2.48, 2.50 (2 s; 6 H, 5-CH₃, O=C-CH₃), 6.87 (br. s; 1 H, 4-H), 7.37 (br. s; 1 H, 7-H).

IR (Film): 3020, 2965, 2940, 2880 (CH), 1680, (C=O), 1610, 1560 (Aromaten-Gerüst), 1490, 1470, 1460, 1450, 1435, 1395, 1380, 1355, 1322, 1235, 1200, 1090, 1040, 988, 940, 890, 820, 745 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/e = 258/259$ (9%/1.8%, M^+), 243 (7%), 215 (100%), 173 (14%), 157 (7%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ (258.40)

Ber C 83.67 H 10.14

Gef C 83.62 H 9.82

Addition von p-Methylcumylchlorid (87) an 1,3-Butadien (20)

In 100 ml auf -78°C gekühltes CH_2Cl_2 werden 5.4 g (0.10 mol) 20 kondensiert und 5 ml vorgekühlte 1M BCl_3 -Lösung zugegeben. Man tropft langsam unter Rühren 10 g (59 mmol) 87 in 50 ml CH_2Cl_2 zu, läßt die Reaktionsmischung noch 2.5 h bei -78°C stehen und arbeitet in der gewohnten Weise auf. Destillation im Vakuum liefert 8.0 g (61%) 95.

(E)-1-Chlor-5-methyl-5-p-methylphenyl-2-hexen (95)

Farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp. $80 - 90^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-2} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.27$ (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.30 (mc; 5 H, p- CH_3 u. 4-H), 3.85 (m; 2 H, CH_2Cl), 5.47 (m; 2 H, olef. H), 7.08 (br. s; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3090, 3050, 3020, 2955, 2920, 2870 (CH), 1660 (C=C), 1610, 1515 (Aromaten-Gerüst), 1495, 1485, 1470, 1460, 1450, 1440, 1385, 1365 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1250, 1192, 1020, 970 (CH-wagging, trans-Olefin), 925, 815 (p-disubstituierter Aromat), 760, 725 cm^{-1} .

Versuchte Cyclisierung von 95

a) 3.4 g (20 mmol) 87 und 1.3 g (24 mmol) 20 liefern bei -78°C in 60 ml abs. CH_2Cl_2 in Gegenwart von SnCl_4 (0.42 mmol) 0.1 g (2.7%) eines Stereoisomeren-Gemisches von 1,1,5-Trimethyl-3-vinyl-indan (97) mit Sdp. $50 - 70^{\circ}\text{C}$ (Bad)/ 10^{-2} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.15, 1.32$ (2 s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), $\sim 1.47 - 2.78$ (m; CH_2), 2.31 (s; CH_3 , mit überlagertem vorigen Multiplett zusammen 5 H), 3.81 (m; 1 H, 3-H), 4.74 - 6.20 (m; 3 H, Vinylgruppe), 6.9 - 7.5 (m; 3 H, Aromaten-H).

Die nächste Fraktion von $80 - 110^{\circ}\text{C}$ (Bad) liefert 1.9 g (ca. 43%) eines Gemisches des linearen Additionsproduktes und des cyclisierenden Produktes (Verhältnis ca. 2 : 1).

b) Gibt man 1.1 g (5.0 mmol) 95 zu einer Suspension von 1.0 g ZnO in 100 ml abs. CH_2Cl_2 , so erhält man unter der Katalyse von 10 mmol BCl_3 nach 17 h bei 0 auf 25°C ein Gemisch von 95 und Polymeren. Bei einer Reaktionszeit von 1 h bei 0°C beobachtet man weder mit 1 ml TiCl_4 noch mit 6.2 mmol SnCl_4 eine Umsetzung. Auch über 17 h bei 0°C erreicht man mit SnCl_4 keine Umsetzung; bei Raumtemperatur erhält man ein Gemisch nicht identifizierter Produkte.

Addition von p-Methylcumylchlorid (87) an 2-Methyl-1,3-butadien (23)

Man kühlt 100 ml abs. CH_2Cl_2 auf -78°C , fügt 10 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ und 8.50 g (125 mmol) 23 in 10 ml CH_2Cl_2 zu und tropft unter Rühren während 1 h 20.0 g (119 mmol) 87 in 20 ml CH_2Cl_2 zu. Nach 4 h bei -78°C wird mit 20% iger NH_4Cl -Lösung aufgearbeitet und Destillation im Vakuum liefert 14.4 g (51%) 92.

1-Chlor-3,5-dimethyl-5-p-methylphenyl-2-hexen (92)

Farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp. $87 - 90^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.26$ (br. s; 3 H, 3- CH_3), 1.30 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.31 (br. s; 5 H, p- CH_3 , 4-H), 3.90 (d, $J = 8$ Hz; 2 H, CH_2Cl), 5.27 (br. t, $J = 8$ Hz; 1 H, C=CH), 6.98, 7.17 (AA'BB'-System, $J = 8$ Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): $m/e = 236/237/238/239$ (1.7%/0.3%/0.5%/0.1%, M^+), 221 (1%), 200 (34%), 185 (38%), 157 (43%), 133 (100%), 117 (10%), 105 (12%), 91 (9%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (236.78)

Ber C 76.09 H 8.94

Gef C 76.60 H 8.80

Cyclisierung von 92

1.0 g (4.2 mmol) 92 in 10 ml abs. CH_2Cl_2 werden langsam unter Rühren bei -20°C zu 4 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ und 1 g ZnO in 100 ml abs. CH_2Cl_2 getropft. Die rote Lösung wird nach 1 h mit konz. Ammoniak aufgearbeitet, über CaCl_2 getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Ausbeute: 0.3 g (35%) 94. Nach

$^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts sind mehr als 80% 94 entstanden.

1,2-(9-Methylbenzo)-3,3,5-trimethyl-1,5-cycloheptadien (94)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $65 - 80^{\circ}\text{C}$ (Bad)/ 10^{-3} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.33$ (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 (s; 3 H, 5- CH_3), 2.22 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.32 (s; 2 H, CH_2), 3.37 (d, $J = 6$ Hz; 2 H,

CH_2), 5.70 (t, $\underline{J}$ = 6 Hz; 1 H, =CH), 6.65 - 7.27 (m; 3 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3030, 3000, 2950, 2910, 2865 (CH), 1670 (C=C), 1600, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1458, 1440, 1430, 1420, 1370, 1362, 1350 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1285, 1262, 1253, 1143, 1060, 1022, 875, 862, 826, 800, 780, 735 cm^{-1} .

MS (90 eV): m/e = 200/201 (60%/9%, M^+), 185 (88%), 170 (28%), 157 (100%), 143 (68%), 133 (6%), 119 (15%).

3.6. m-Methylcumylchlorid (99)

Addition von m-Methylcumylchlorid (99) an 1,3-Pentadien (100)

Zu 60 ml abs. CH_2Cl_2 und 5 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ gibt man bei -78°C 1.4 g (21 mmol) 100 und tropft langsam unter Rühren 3.4 g (20 mmol) 99 zu, läßt 3 h bei -78°C reagieren und arbeitet in der gewohnten Weise auf. Vakuum-Destillation liefert neben wenig Ausgangschlorid 3.5 g (73%) 101.

(E)-2-Chlor-6-methyl-6-(m-methylphenyl)-3-hepten (101)

Farblose, leicht viskose Flüssigkeit, Sdp. $78 - 80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.28 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (d, $\underline{J}$ = 7.5 Hz; 3 H, CH_3CCl), 2.3 (br. d, 2.Hälfte verdeckt; 2 H, CH_2), 2.34 (s; 3 H, m- CH_3), 4.34 (br. q, $\underline{J}$ = 7 Hz; 1 H, CHCl), 5.4 (m; 2 H, olef. H), 7.06 (mc; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3040, 2975, 2930, 2880 (CH), 1660 (C=C), 1607, 1490 (Aro-

maten-Gerüst), 1475, 1470, 1460, 1450, 1440, 1430, 1388, 1378, 1367 ($C(CH_3)_2$), 1210, 1180, 1090, 1020, 970 (CH-wagging, trans-Olefin), 882, 787, 708 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/e = 236/237/238/239$ (17%/0.3%/0.5%/0.1%, M^+), 200 (17%), 185 (20%), 157 (30%), 133 (100%), 117 (8%), 105 (18%), 91 (9%).

$C_{15}H_{21}Cl$ (236.78)

Ber C 76.09 H 8.94

Gef C 76.38 H 8.82

Cyclisierung von 101

- 1) Man kühlt eine Suspension von 0.40 g (4.9 mmol) ZnO in 7 ml abs. CH_2Cl_2 auf $0^\circ C$ und versetzt mit 2.5 ml $ZnCl_2 \cdot Et_2O$. Dann tropft man langsam unter Rühren innerhalb von 45' eine Lösung von 1.00 g (4.22 mmol) 101 in 15 ml CH_2Cl_2 zu und arbeitet nach 15 h bei $0^\circ C$ in der gewohnten Weise mit 20% iger NH_4Cl -Lösung auf. Destillation im Vakuum liefert 0.40 g (47%) eines Gemisches von 103a und 103b.
- 2) 2.00 g (24.5 mmol) ZnO werden in 200 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert, die Mischung auf $-78^\circ C$ gekühlt und 4 ml (0.34 mmol) $SnCl_4$ zugegeben. Danach tropft man innerhalb 5 h eine Lösung von 2.00 g (8.44 mmol) 101 in 40 ml CH_2Cl_2 in die Mischung. Es wird noch kurze Zeit weitergerührt und dann mit konz. wäbr. Ammoniak-Lösung aufgearbeitet. Destillation im Vakuum liefert 1.3 g (55%) eines Gemisches der Indane 103a und 103b.

1,1,6-Trimethyl-3-propenyl-indan (103a) und 1,1,4-Trimethyl-3-propenyl-indan (103b) im Gemisch

Farblose, süßlich, rhabarberartig riechende Flüssigkeit, Sdp. 70 - 80°C (Bad)/0.05 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.14, 1.21, 1.28, 1.32 (4 s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.69, 1.73 (2 d, J = 5 Hz; CH_3), ca. 1.7 - ca. 2.3 (2 dd, J = 5, 9 Hz; CH_2), 2.22, 2.33 (2 s; 3 H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$) (Signale von 1.7 - 2.3 zusammen 8 H), 3.72 (m; 1 H, CH_3CH), 5.47 (m; 2 H, olef. H), 6.91 (mc; 3 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.64, 17.77 (2 q; $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 18.99, 21.32 (2 q; $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 28.82, 29.18, 30.10, 30.58 (4 q; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.77, 43.24 (2 s; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 45.78, 45.92 (2 d; $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$), 48.90, 49.90 (2 t; CH_2), 119.60, 122.45 (2 d; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$), 124.08 (2 d), 125.18 (d), 127.24 (2 d), 128.05 (d) (Aromaten-C), 134.69, 135.24 (2 d; $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}-$), 134.98, 135.99 (2 s; $\text{CH}_3\text{-subst. Aromaten-C}$), 141.95, 142.20, 152.14, 152.30 (4 s; C_{ipso}).

IR (Film): 3035, 2965, 2940, 2875 (CH), 1660 (C=C), 1600, 1495 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1470, 1462, 1452, 1385, 1367 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1317, 1260, 1205, 1170, 1080, 1045, 970 ($\text{CH}=\text{CH}$, CH-wagging, trans-Olefin), 830, 825, 810, 790, 760, 750, 710 cm^{-1} .

MS (70 ev): m/e = 200/201 (59%/7%, M^+), 185 (100%), 170 (9%), 157 (51%), 143 (44%), 133 (19%).

Hydrierung von 103a und 103b im Gemisch

0.350 g (1.25 mmol) des Isomeren-Gemisches der Indane 103a und

103b werden in 15 ml Ethanol gelöst, eine Spatelspitze eines Pd/Aktivkohle-Katalysators zugefügt und 2 h an der Schüttelente hydriert. Von dem Gemisch, das nach dem ^1H -NMR-Spektrum vollständig hydriert ist, wird ein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt.

1,1,6-Trimethyl-3-propyl-indan und 1,1,4-Trimethyl-3-propyl-indan im Gemisch

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.26, 14.41 (2 q; CH_3CH_2), 19.17, 20.99, (2 q; Ar- CH_3), 21.39 (2 t, entartet; CH_3CH_2), 29.03, 29.52, 30.79, 31.64 (4 q; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 37.52 (2 t, entartet; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 41.37, 42.32, (2 s; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.62, 43.26 (2 d; $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$), 45.77, 48.93 (2 t; CH_2 -Ring), 119.76, 122.64, 123.07, 126.77, 127.05, 128.07 (6 d; Aromaten-C), 133.78, 135.96 (2 s; CH_3 -subst. Aromaten-C), 143.36, 144.67, 152.19, 152.53 (4 s; C_{ipso}).

Addition von m-Methylcumylchlorid (99) an 2-Methyl-1,3-butadien (23)

Zu 40 ml abs. auf -78°C gekühltem Methylenchlorid gibt man 8 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$. Dazu tropft man unter Rühren 1.36 g (20.0 mmol) 23 in 5 ml CH_2Cl_2 und 3.4 g (20 mmol) 99 in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 2 h bei -78°C wird mit NH_4Cl -Lösung geschüttelt, mit CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Vakuum-Destillation liefert 3.21 g (68%) 1-Chlor-3,5-dimethyl-5-m-methylphenyl-2-hexen.

1-Chlor-3,5-dimethyl-5-m-methylphenyl-2-hexen

Farblose viskose Flüssigkeit, Sdp. $100 - 105^\circ\text{C}$ (Bad)/ $5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.27 (s; 3 H, 3- CH_3), 1.31 (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.33 (br. s; 5 H, m- CH_3 , 4-H), 3.91 (d, J = 8 Hz; 2 H, CH_2Cl), 5.27

(br. t, $\underline{J}$ = 8 Hz; 1 H, C=CH), 7.07 (mc; 4 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3040, 2980, 2940, 2885 (CH), 1660 (C=C), 1610, 1495 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1470, 1465, 1455, 1440, 1388, 1368 (C(CH₃)₂), 1312, 1288, 1253, 1220, 1178, 1140, 1090, 1010, 875, 855, 800, 778, 695 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/e = 236/237/238/239 (2.2%/0.4%/0.7%/0.1%, M⁺), 200 (35%), 185 (38%), 157 (59%), 173 (100%), 117 (9%), 91 (12%).

C₁₅H₂₁Cl (236.78)

Ber C 76.09 H 8.94

Gef C 76.68 H 8.81

3.7. Benzhydrylchlorid (14)

Umsetzung von Chlordiphenylmethan (14) mit 1,3-Butadien (20)

Eine Lösung von 4.04 g (19.9 mmol) 14 in 10 ml CH₂Cl₂ wird tropfenweise bei -78°C zu einer Lösung von 3.24 g (59.9 mmol) 20 und 4 ml ZnCl₂-Et₂O in 45 ml CH₂Cl₂ gegeben. Nach 4 Tagen bei -78°C wird die Lösung mit wäbr. Ammoniak gewaschen und getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels und anschließende Kurzwegdestillation liefert 4.35 g (85%) 46 und 47 (57 : 43) bei 115 - 130°C/10⁻⁴ Torr.

Reines 46 wird erhalten, wenn man 1.0 g des Gemisches aus 46 und 47 in 12 ml Methylenchlorid mit 3 ml ZnCl₂-Et₂O 9 h bei 0°C behandelt.

1-Chlor-5,5-dimethyl-2-penten (46)

Farblose Blättchen, Schmp. 40 - 45°C (Petrolether).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.74 (m; 2 H, CH_2), 3.7 - 4.15 (m; 3 H, CH_2Cl und 5-H), 5.55 (m; 2 H, Vinyl-H), 7.18 (s; 10 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3080, 3055, 3020, 2920 (CH), 1660 (C=C), 1595, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1250, 1075, 965 (CH-wagging, trans-Olefin), 747, 730, 692 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

MS (96 eV): m/e = 256/257/258/259 (3%/0.3%/0.7%/0.1%, M^+), 220 (3%), 205 (2%), 180 (2%), 165 (100%), 89 (7%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (256.78)

Ber C 79.52 H 6.67

Gef C 79.90 H 6.91

3-Chlor-5,5-diphenyl-1-penten (47)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.46 (t, J = 7.5 Hz; 2 H, CH_2), 4.21 (t, J = 7.5 Hz; 1 H, Ph_2CH), 5.03 (dd, J_{gem} = 2 Hz, J_{cis} = 10 Hz; 1 H, 1-H), 5.07 (dd, J_{gem} = 2 Hz, J_{trans} = 17 Hz; 1 H, 1-H), 5.88 (ddd, J_{trans} = 17 Hz, J_{cis} = 10 Hz, J_{vic} = 8 Hz; 1 H, 2-H).

Die anderen Signale sind von 46 verdeckt.

IR (Film): 1640 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 985, 930 (CH-wagging, terminale Vinylgruppe), weitere Banden durch 46 verdeckt.

Umsetzung von Chlordiphenylmethan (14) mit α -Methylstyrol (24)

a) Eine Lösung von 2.36 g (20.0 mmol) 24 in 10 ml CH_2Cl_2 wird innerhalb 1 h zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 4 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ und 4.04 g (19.9 mmol) 14 in 50 ml CH_2Cl_2 unter Rühren getropft. Nach weiteren 10' wird die Lösung mit konz. wäsr. Ammoniaklösung aufgearbeitet, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält 2-Chlor-2,4,4-triphenylbutan (52) verun-

reinigt durch etwas 14:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.67 (s; 3 H, CH_3), 2.97 (d, J = 6 Hz; 2 H, CH_2), 3.99 (t, J = 6 Hz; 1 H, 4-H), 6.8 - 7.5 (mc; Aromaten-H).
Das Produkt, das nach $^1\text{H-NMR}$ in 75% Ausbeute gebildet wurde, ist nicht unzersetzt destillierbar und wird durch die nachfolgende Eliminierungsreaktion identifiziert.

Eliminierung von 2-Chlor-2,4,4-triphenylbutan (52)

Das rohe 52 wird mit 6.0 g (53 mmol) KO-t-Bu in 40 ml tert.-Butylalkohol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Darauf fügt man 20 ml Wasser zu und extrahiert die Mischung mit 40 ml Methylenchlorid. Die organische Phase wird über CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Dabei erhält man 4.1 g (72%) 52'.

2,4,4-Triphenyl-1-buten (52')

Farblose viskose Flüssigkeit, Sdp. 150 - 160°C (Bad)/0.03 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.19 (br. d, J = 7.5 Hz; 2 H, CH_2), 4.01 (br. t, J = 7.5 Hz; 1 H, Ph_2CH), 4.79 (br. s; 1 H, olef. H), 5.07 (br. s; 1 H, olef. H), 7.12 (s; 10 H, Aromaten-H), 7.23 (s; 5 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3075, 3050, 3020, 2960, 2920 (CH), 1630 (C=C), 1600, 1490 (Aromaten-Gerüst), 775, 695 cm^{-1} (monosubst. Aromat).

MS (70 eV): m/e = 284/285 (8%/2%, M^+), 269 (3%), 193 (8%), 167 (100%), 117 (2%), 103 (4%), 91 (5%), 77 (4%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ (284.40)

Ber C 92.92 H 7.09

Gef C 93.30 H 7.12

b) Lösungen von 24 (2.36 g, 20.0 mmol) und 14 (4.04 g, 19.9 mmol) in je 10 ml CH_2Cl_2 werden nacheinander bei -78°C zu 4 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ in 35 ml Methylenchlorid gegeben. Nach 18 h wird die Reaktionsmischung in der gewohnten Weise aufgearbeitet und man erhält 2.29 g (47%) 53.

3-Chlor-1,1,3,5,5-pentaphenylpentan (53)

Farblose Nadeln, Schmp. $146 - 150^\circ\text{C}$ (Ether).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.87, 2.83$ (2 d, $J = 6$ Hz; 4 H, CH_2), 4.05 (br. t, $J = 6$ Hz; 2 H, 1-H und 5-H), 6.7 - 7.5 (m; 25 H, Aromaten-H).

IR (CHBr_3): 3080, 3050, 2950, 2920 (CH), 1595, 1580, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1290, 1080, 1025, 1000, 905, 760, 742, 700, 690 cm^{-1} (CH-wagging).

MS (70 eV): $m/e = 486$ (0.2%, M^+), 450 (44%), 283 (30%), 284 (39%), 269 (100%), 181 (5%), 167 (68%), 152 (6%).

$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{Cl}$ (487.09)

Ber C 86.30 H 6.42

Gef C 86.20 H 6.28

Addition von Benzhydrylchlorid (14) an 2-Cyclopropylpropen (119)

Man kühlt 60 ml abs. CH_2Cl_2 auf -78°C , gibt 5 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ dazu und tropft langsam ein Gemisch von 1.6 g (20 mmol) 119 und 3.99 g (19.7 mmol) 14 in 20 ml CH_2Cl_2 unter Rühren in die Lösung. Nach 30 min bei -78°C wird mit 20% iger NH_4Cl -Lösung aufgearbeitet, über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Dabei entsteht nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in fast quantitativer Ausbeute 122.

6-Chlor-3-methyl-1,1-diphenyl-3-hexen (122)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 140 - 145°C (Bad)/5 10^{-3} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.58 (br. s; 3 H, CH_3), 2.29 (br. quartett, $\underline{J}$ = 8 Hz; 2 H, 2-H), 2.71 (br. d, $\underline{J}$ = 8 Hz; 2 H, 5-H), 3.17 (br. t, $\underline{J}$ = 7 Hz; 2 H, CH_2Cl), 4.08 (br. t, $\underline{J}$ = 8 Hz; 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 4.97 (t, $\underline{J}$ = 7 Hz; 1 H, Ph_2CH), 7.17 (br. s; 10 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3100, 3080, 3040, 3010, 2970, 2950, 2870 (CH), 1665 ($\text{C}=\text{C}$), 1600, 1495 (Aromaten-Gerüst), 1453, 1445, 1390, 1320, 1295, 1245, 1160, 1080, 1038, 955 (CH-wagging), 915, 850, 790, 758, 745, 705, 640 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 284/285/286/287 (0.68%/0.13%/0.22%/0.03%, M^+), 248 (0.1%), 219 (0.2%), 202 (1.4%), 182 (0.8%), 167 (100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (284.83)

Ber C 80.12 H 7.43

Gef C 80.68 H 7.11

Addition von Benzhydrylchlorid (14) an 2-Methyl-1-penten (88)

Zu einer gerührten Lösung von 4.05 g (20.0 mmol) 14 und 5 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ in 50 ml abs. CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C innerhalb 1 h eine Lösung von 1.78 g (20.8 mmol) 88 in 10 ml Methylenchlorid und rührt eine weitere Stunde bei -78°C . Man arbeitet mit konz. wäßr. Ammoniaklösung auf, trocknet über CaCl_2 und zieht das Lösungsmittel ab. Destillation im Vakuum liefert 5.5 g (96%) 114.

3-Chlor-3-methyl-1,1-diphenylhexan (114)

Farblose, leicht viskose Flüssigkeit, Sdp. 155 - 160°C (Bad)/

$5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.78 (br. t, $\underline{J}$ = 6 Hz; 3 H, 6-H), 1.30 (s; 3 H, CH_3), 1.03 - 1.97 (m; 7 H, 4-H, 5-H und CH_3), 2.58 (d, $\underline{J}$ = 6 Hz; 2 H, 2-H), 4.33 (t, $\underline{J}$ = 6 Hz; 1 H, 1-H), 7.27 (s; 10 H, Aromaten-H).

IR (KBr): 3090, 3060, 3030, 3000, 2965, 2935, 2875 (CH), 1600, 1495 (Aromaten-Gerüst), 1478, 1453, 1440, 1387, 1372, 1360, 1260, 1228, 1195, 1182, 1158, 1132, 1110, 1090, 1053, 1035, 1018, 923, 912, 878, 828, 790, 758, 748, 710, 700 (monosubstituierter Aromat), 640 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 286/287/288/289 (5.6%/1.1%/1.9%/0.3%, M^+), 250 (5%), 207 (11%), 167 (100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Cl}$ (286.84)

Ber C 79.56 H 8.08

Gef C 79.04 H 8.16

Addition von Benzhydrylchlorid (14) an 1,3-Pentadien (100)

Zu 50 ml auf -78°C gekühltem CH_2Cl_2 und 16 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ tropft man nacheinander 8.1 g (40 mmol) 14 in 10 ml CH_2Cl_2 und 2.7 g (40 mmol) 100 in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 6 h bei -78°C arbeitet man in bekannter Weise mit konz. wäbr. Ammoniaklösung auf, trocknet über CaCl_2 und erhält nach dem Abziehen des Lösungsmittels und anschließender Destillation bei $90 - 105^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-4} Torr 9.2 g (85%) eines 63 : 37 Gemisches aus 1,1-Diphenyl-5-chlor-3-hexen (110) und 1,1-Diphenyl-3-chlor-4-hexen (111). Die 1,4- und 1,2-Additionsprodukte 110 und 111 konnten destillativ nicht getrennt werden. Ihre Charakterisierung erfolgte nach dem $^1\text{H-NMR}$:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.41 (d, J = 7 Hz; CH_3 (110)), 1.67 (br. d, J = 4 Hz; CH_3 (111)), beide d zusammen 3 H, 2.44 (br. t, J = 7.5 Hz; CH_2 (111)), 2.73 (m; CH_2 (110)), beide CH_2 -Gruppen zusammen 2 H, 3.75 - 4.45 (m; 2 H, 1-H (100 und 111), 5-H (110), 3-H (111), 5.38 - 5.66 (m; 2 H, olefinische H), 7.15 (br. s; 10 H, Aromaten-H).
MS (96 eV): m/e = 270 (0.3%, M^+), 167 (100%).

Das $^1\text{H-NMR}$ eines Cyclisierungsversuches des Gemisches von 110 und 111 (1.0 g) bei -18°C mit 6 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ in 50 ml CH_2Cl_2 zeigt nach 1.5 h weder 110 noch 111. Man erhält ein Gemisch nicht identifizierter Produkte mit Sdp. $100 - 150^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-4} Torr.

Addition von Benzhydrylchlorid (14) an 2,3 -Dimethyl-1,3-butadien (112)

Es werden bei -78°C zu 50 ml CH_2Cl_2 und 16 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ unter Rühren 8.1 g (40 mmol) 14 in 10 ml CH_2Cl_2 und anschließend 3.3 g (40 mmol) 112 in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 6 h bei -78°C arbeitet man mit konz. wäbr. Ammoniaklösung auf. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt reines 1 : 1-Additionsprodukt. Destillation im HV liefert 89% (10.1 g) 113.

(E) und (Z) 1-Chlor-2,3-dimethyl-5,5-diphenyl-2-penten (113)

Farbloses Öl, Sdp. $110 - 123^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-4} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.4 - 1.8 (m; 6 H, 2 CH_3), 2.75, 2.81 (2 d, J = 7.5 Hz; 2 H, 4-H), 3.63, 3.91 (2 s; 2 H, CH_2Cl), 4.04 (br. t, J = 7.5 Hz; 1 H, Ph_2CH), 7.16 (mc; 10 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3070, 3050, 3010, 2900, 2850 (CH), 1658 (C=C), 1598, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1450, 1380, 1372 (CH₃, symmetrische Deformationsschwingung), 1270, 1250, 1085, 1065, 1025, 910 (CH-wagging), 780, 750, 740, 727, 690 cm⁻¹.

C₁₉H₂₁Cl (284.83)

Ber C 80.12 H 7.43

Gef C 79.23 H 7.63

Versuchte Cyclisierung von 113

Tropft man 2 g (7 mmol) 113 in 10 ml CH₂Cl₂ zu einer auf -78°C gekühlten Mischung aus 70 ml CH₂Cl₂ und 12 ml ZnCl₂-Et₂O und läßt langsam auf 0°C aufwärmen und arbeitet nach weiteren 4 h bei 0°C auf, so zeigt das ¹H-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung. Innerhalb 1 h bei -20°C reagiert 113 nicht vollständig ab. Destillation im HV liefert bei 95 - 135°C eine farblose, viskose Fraktion, die nach ¹H-NMR nicht identifiziert werden konnte. Die Molekülpeaks im Massenspektrum bei 284, 285, 286 und 287 zeigen das Isotopenmuster einer Monochlorverbindung wie 113. Gegen eine umgelagerte lineare 1 : 1-Verbindung spricht der bei 167 vergleichsweise kleine Massenpeak mit nur 5%. Dieser Benzhydrylpeak tritt bei allen linearen Additionsprodukten mit 100% auf. Hier finden wir den 100%-Peak bei m/e = 248 entsprechend M⁺ - HCl. Damit ist aber auch das Auftreten der cyclisierten HCl-eliminierten Verbindung im Destillat nicht auszuschließen. Eine weitergehende Produktanalyse wurde bisher nicht durchgeführt.

Addition von Benzhydrylchlorid (14) an 1,3-Cyclohexadien (107)

Bei -78°C werden zu 30 ml CH₂Cl₂ und 8 ml ZnCl₂-Et₂O langsam

unter Rühren 4.0 g (20 mmol) 14 in 10 ml CH_2Cl_2 und anschließend 1.8 g (20 mmol) 107 in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Man läßt bei dieser Temperatur 4.5 h reagieren, arbeitet wie üblich auf, zieht das Lösungsmittel ab und erhält bei Zugabe von Petrolether zu dem viskosen gelblichen rohen Additionsprodukt nadelförmige, farblose Kristalle. Ausbeute 3.9 g (67%) 108.

6-Chlor-3-(diphenylmethyl)-cyclohex-1-en (108)

Farblose Nadeln, Schmp. 33 - 35°C, Sdp. 130 - 140°C (Bad)/ 10^{-4} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.3 - 1.8 (m; 2 H, CH_2CCl), 1.8 - 2.2 (m; 2 H, CH_2), 2.7 - 3.3 (m; 1 H, 3-H), 3.68, 3.61 (2 d, J = 11.5; 1 H, Ph_2CH (2 stereoisomere Verbindungen), 4.4 - 4.7 (m; 1 H, CHCl), 5.71 (mc; 2 H, olef. H), 7.28 (mc; 10 H, Aromaten-H).

IR (KBr): 3075, 3050, 3010, 2940, 2900, 2880, 2845 (CH), 1640, 1630 (C=C), 1590, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1445, 1428, 1390, 1345, 1330, 1295, 1230, 1220, 1210, 1190, 1175, 1105, 1090, 1070, 1055, 1025, 1015, 1000, 950 (CH=CH), 912, 875, 850, 840, 825, 745, 720, 690, 630 cm^{-1} .

MS (96 eV): m/e = 282 (3%, M^+), 246 (7%), 202 (3%), 165 (100%), 80 (27%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (282.81)

Ber C 80.69 H 6.77

Gef C 80.13 H 6.92

Versuchte Cyclisierung von 6-Chlor-3-(diphenylmethyl)-cyclohex-1-en (108)

3.2 g (11 mmol) rohes 108 werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst

und bei -78°C zu einer Mischung aus 30 ml CH_2Cl_2 und 6 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ getropft. Man läßt langsam auf 0°C aufwärmen.

Im ^1H -NMR-Spektrum verschwinden die Signale von 108 und es entsteht ein Produkt oder Produktgemisch, das nicht identifiziert werden konnte. Das Verhältnis der aromatischen zu aliphatischen Protonen ist 1, was auf die cyclisierte Verbindung schließen lassen könnte. Eine weitere Analyse soll mit einem besser auflösenden NMR-Gerät versucht werden.

Versuchte Umsetzung von Benzhydrylchlorid (14) mit Cyclopentadien

Legt man 4 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ in 30 ml Methylenchlorid bei -20°C vor und tropft langsam nacheinander unter Rühren 4.0 g (20 mmol) 14 in 10 ml CH_2Cl_2 und 1.5 g (20 mmol) Cyclopentadien in 10 ml CH_2Cl_2 in die Lösung, so liefert die Aufarbeitung nach 1 h ein viskoses gelbes Rohprodukt, das nach ^1H -NMR-Spektrum noch 14 enthält. Nach mehrfacher Destillation erhält man bei $80 - 125^{\circ}\text{C}$ (Bad)/ 10^{-4} Torr eine Fraktion, die nach dem Massenspektrum 1 : 2 Additionsprodukte (2 Olefin-Einheiten) und ein 1 : 1-Additionsprodukt enthält. Dabei handelt es sich bei dem 1 : 1-Additionsprodukt vermutlich nicht um die lineare Verbindung; denn der Benzhydrylrest bei $m/e = 167$ ist mit 48% vergleichsweise klein (in den linearen Verbindungen liefert er immer den 100% Peak). Der 100%-Peak in diesem Spektrum ist dem 1 : 1-Produkt-Peak - HCl zuzuordnen; vermutlich handelt es sich um die cyclisierte Verbindung.

Weitere Additionsversuche bei -78°C mit unterschiedlichen Katalysator-Konzentrationen zeigen ^1H -NMR-Spektren, die nach dem Integrationsverhältnis der aromatischen zu den ali-

phatischen Protonen auf die lineare 1 : 1-Verbindung deuten, die jedoch nicht unzersetzt destilliert werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.3 - 2.8$ (m; CH_2CH , 3 H), $3.3 - 5.0$ (m; Ph_2CH und CHCl , 2 H), $5.4 - 6.0$ (mc; olefin. H, 2 H), 7.18 (mc; 10 H, Aromaten-H).

Unumgesetztes Benzhydrylchlorid und Cyclopentadien konnten im $^1\text{H-NMR}$ nicht mehr nachgewiesen werden.

3.8. Chlormethylmethylether (15)

Umsetzung von Chlormethylmethylether (15) mit α -Methylstyrol (24)

a) Eine Lösung von 4.7 g (40 mmol) 24 in 20 ml CH_2Cl_2 wird tropfenweise zu einer Lösung von 2 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ und 6.4 g (80 mmol) 15 in 70 ml CH_2Cl_2 gegeben (-78°C). Nach 21 h bei -78°C wird die Mischung in der gewohnten Weise aufgearbeitet und man erhält 2.9 g (37%) 61.

b) Unter Verwendung von 8 bzw. 16 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ kommt man bei Einsatz von 40 mmol 15 und 40 mmol 24 nach 1 h Reaktionszeit nur zu 22 - 24% 61, wobei das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein unverbrauchtes 24 mehr zeigt.

c) Verwendet man 1 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ unter Zusatz von 0.1 ml Ether so zeigt das $^1\text{H-NMR}$ nach 1 h neben 6% 61 noch unverbrauchtes 24, das kaum polymerisiert ist. Nach 17 h liegen 25% 61 vor neben ~15% unverbrauchtem 24. Das restliche 24 ist bereits polymerisiert, so daß man nach 65 h die Ausbeute nur auf 28% 61 steigern kann.

d) Verwendet man 2 Äquivalente 15, so findet mit dem unter c) ver-

wendeten Katalysator keine Reaktion mehr statt, da vermutlich der Chlorether die Reaktivität des Katalysators stark herabsetzt, indem er als Ligand im Zn-Komplex fungiert.

2-Chlor-2-phenyl-4-methoxybutan (61)

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp. 45 - 50°C (Bad)/
0.01 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $J = 1.94$ (s; 3 H, 2- CH_3), 2.38 (t, $J = 7$ Hz; 2 H, 3- CH_2), 3.19 (s; 3 H, OCH_3), 3.40 (t, $J = 7$ Hz; 2 H, 4- CH_2), 7.1 - 7.7 (m; 5 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3100, 3075, 3045, 2995, 2940, 2900, 2885, 2840 (CH), 2820 (OCH_3 , CH-Valenzschwingung), 1600, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1480, 1470, 1462, 1452, 1448, 1400, 1392, 1384, 1195, 1160, 1120 (C=O-Valenzschwingung), 1080, 1035, 965, 925, 825, 767, 750, 690 (monosubst. Aromat), 660 cm^{-1} (C-Cl).

MS (70 eV): $m/e = 198$ (2%, M^+), 163 (6%), 162 (30%), 147 (59%), 132 (100%), 117 (85%), 77 (41%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (198.69)

Ber C 66.49 H 7.61

Gef C 66.19 H 7.26

Versuchte Umsetzung von Chlormethylmethylether (15) mit Ethylvinylether (25)

Man gibt 4 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ und 0.4 ml Ether zu 50 ml auf -78°C gekühltes Methylenchlorid und tropft langsam 4.03 g (50.0 mmol) 15 in 20 ml CH_2Cl_2 und danach 3.6 g (50 mmol) 25 in 20 ml CH_2Cl_2 zu. Nach 4 h

wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt (4.52 g) wird durch Kurzwegdestillation aufgetrennt, wobei jedoch lediglich Polyether im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte.

3.9. α -Methoxybenzylchlorid (18)

Umsetzung von α -Methoxybenzylchlorid (18) mit Propen (19)

Gibt man bei -30°C eine Lösung von 3.1 g (20 mmol) 18 in 20 ml CH_2Cl_2 tropfenweise zu einer Lösung von 2.1 g (50 mmol) Propen und 2 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ in 30 ml CH_2Cl_2 , so bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 2 h läßt man die Mischung auf 0°C aufwärmen. Dabei geht der Niederschlag in Lösung und die Mischung verfärbt sich braun. Nach 1 h bricht man die Reaktion ab, indem man auf eine konz. wäßr. Ammoniaklösung gießt. Da im ^1H -NMR-Spektrum noch Benzaldehyd nachzuweisen ist, wird zunächst mit konzentrierter NaHSO_3 -Lösung und dann mit Wasser gewaschen, die organische Phase über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält 3.0 g Rohprodukt, das durch präparative Mitteldruckchromatographie getrennt wird.

Daten für die chromatographische Trennung:

stationäre Phase: Kieselgel (15 - 25 μ)

mobile Phase: Ether/Petrolether (7.5 : 92.5)

Fluß: 16 ml min^{-1} bei 11.5 b

Temperatur: RT

Säule: 30 x 2.5 cm (ca. 6000 theoret. Böden)

Dabei erhält man

535 mg (16%) 1-Chlor-1-phenylbutan, $R_t = 23.2'$

743 mg (19%) 2-Chlor-4-methoxy-4-phenylbutan (Isomer I), $R_t = 27.8'$

1.69 g (43%) 2-Chlor-4-methoxy-4-phenylbutan (Isomer II), $R_t = 29.3'$

1-Chlor-1-phenylbutan (67)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 50 - 60°C (Bad)/0.03 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 100 MHz): $\delta = 0.92$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3), 1.5 (m; 2 H, CH_2), 2.0 (m; 2 H, CH_2), 4.77 (t, $J = 7$ Hz; 1 H, CHCl), 7.28 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.4, 20.3, 42.0, 63.5, 126.9$ (doppelte Intensität), 128.1, 128.5 (doppelte Intensität), 141.9.

IR (Film): 3080, 3060, 3025, 2955, 2930, 2900, 2870, 2835 (CH), 1600, 1495 (Aromaten-Gerüst), 1467, 1455, 1432, 1382, 1265, 1215, 1200, 1105, 1075, 1054, 1034, 1015, 882, 830, 765, 750, 698, 615 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/e = 168/169/170/171$ (27%/3%/8%/0.8%, M^+), 133 (100%), 125 (87%), 91 (90%), 77 (22%).

2-Chlor-4-methoxy-4-phenylbutan (Isomer I, 65)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 44 - 48°C (Bad)/0.03 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 100 MHz): $\delta = 1.47$ (d, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3), 1.5 - 2.1 (m; 2 H, CH_2), 3.16 (s; 3 H, OCH_3), 4.2 - 4.4 (m; 2 H, 2-H, 4-H), 7.27 (br. s; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 25.7, 49.4, 55.5, 56.8, 80.6, 126.3 (doppelte Intensität), 127.6, 128.5 (doppelte Intensität), 141.8.

IR (Film): 3080, 3060, 3030, 2980, 2930, 2900, 2875, 2820 (CH), 1600, 1488 (Aromaten-Gerüst), 1462, 1450, 1438, 1415, 1375, 1355, 1328, 1302, 1280, 1248, 1230, 1192, 1174, 1155, 1110 (aliphatischer Ether), 1086, 1055, 1025, 1005, 955, 925, 905, 855, 758, 700 (monosubst. Aromat), 630, 610 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 198/200 (0.3%/0.1%, M^+), 162 (0.2%), 161 (0.2%), 147 (0.3%), 121 (100%), 91 (45%), 77 (52%)

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (198.69)

Ber C 66.49 H 7.61

Gef C 66.58 H 7.39

2-Chlor-4-methoxy-4-phenylbutan (Isomer II, 66)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 44 - 48°C (Bad)/0.03 Torr.

^1H -NMR (CCl_4 , 100 MHz): δ = 1.44 (d, J = 6.5 Hz; 3 H, CH_3), 1.8 (m; 1 H), 2.25 (m; 1 H), 3.08 (s; 3 H, OCH_3), 3.69 (m; 1 H), 4.24 (br. t, J = 7Hz; 1 H), 7.20 (s; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 25.2, 48.1, 54.8, 56.3, 81.3, 126.8 (doppelte Intensität), 127.9, 128.5 (doppelte Intensität), 140.8.

IR (Film): 3090, 3070, 3035, 2990, 2935, 2910, 2885, 2830 (CH), 1605, 1495 (Aromaten-Gerüst), 1470, 1455, 1445, 1432, 1380, 1370, 1360, 1332, 1310, 1270, 1230, 1210, 1200, 1190, 1180, 1160, 1130, 1105 (aliphatischer Ether), 1073, 1063, 1032, 1020, 1007, 995, 968, 930, 918, 907, 892, 861, 807, 778, 760, 605 (monosubst. Aromat), 680, 628, 612 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 198/200 (0.3%/0.1%, M^+), 162 (0.2%), 161 (0.2%),

147 (0.3%), 121 (100%), 91 (7%), 77 (9%).

$C_{11}H_{15}ClO$ (198.69)

Ber C 66.49 H 7.61

Gef C 66.74 H 7.61

Umsetzung von α -Methoxybenzylchlorid (18) mit Isobuten (21)

Bei $-78^{\circ}C$ kondensiert man 2.7 g (50 mmol) 21 zu einer Lösung von 2.5 ml $ZnCl_2 \cdot Et_2O$ in 40 ml CH_2Cl_2 . Dazu tropft man langsam eine Lösung von 3.1 g (20 mmol) 18 in 10 ml CH_2Cl_2 . Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich jedoch löst, wenn das Reaktionsgemisch noch 2 h bei $-78^{\circ}C$ gerührt wird. Danach gießt man auf eine konz. wäßr. Ammoniaklösung, wäscht mit einer konz. $NaHSO_3$ -Lösung und Wasser, trocknet und erhält durch Kurzwegdestillation 3.8 g (90%) 69.

2-Chlor-4-methoxy-2-methyl-4-phenylbutan (69)

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $52 - 65^{\circ}C$ (Bad)/0.02 Torr.

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.58 (s; 3 H, CH_3), 1.69 (s; 3 H, CH_3), 2.04 (d, J = 4 Hz; 1 H, 3-H), 2.09 (d, J = 7.5 Hz; 1 H, 3-H), 3.18 (s; 3 H, OCH_3), 4.45 (dd, J = 7.5, 4 Hz; 1 H, 4-H), 7.27 (s; 5 H, Aromaten-H).

IR (Film): 3070, 3050, 3015, 2960, 2910, 2890, 2860, 2805 (CH), 1598, 1485 (Aromaten-Gerüst), 1460, 1452, 1443, 1430, 1406, 1380, 1360, 1350, 1320, 1305, 1217, 1190, 1180, 1145, 1100, 1095 (aliphatischer Ether), 1065, 1050, 1012, 980, 960, 904, 800, 746, 690 (monosubst. Aromat), 623 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 212/213/214/215 (13%/1.5%/4%/0.7%, M^+), 176 (71%),

161 (30%), 121 (100%), 91 (15%).

$C_{12}H_{17}ClO$ (212.72)

Ber C 67.74 H 8.06

Gef C 67.88 H 7.74

Umsetzung von α -Methoxybenzylchlorid (18) mit α -Methylstyrol (24)

Man gibt bei $-78^{\circ}C$ 2 ml $ZnCl_2 \cdot Et_2O$ zu einer Lösung von 3.1 g (20 mmol) 18 in 40 ml CH_2Cl_2 . Dann tropft man langsam eine Lösung von 2.4 g (20 mmol) 24 in 20 ml CH_2Cl_2 zu. Nach 2 h bei $-78^{\circ}C$ wird zunächst mit einer konz. wäßr. Ammoniaklösung, dann mit einer konzentrierten $NaHSO_3$ -Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Da bei der Destillation eine Zersetzung des Additionsproduktes eintrat, wurde das Rohmaterial durch präparative Mitteldruckchromatographie gereinigt. (Kieselgel, Petrolether / Ether = 82 / 18). Dabei wurden 3.8 g (69%) 72 als 5 : 4 Diastereomerengemisch erhalten. Eine weitere Auftrennung mit Hilfe der MPLC führte zu teilweiser Zersetzung der Produkte. Nur das Hauptprodukt konnte als Reinsubstanz isoliert werden.

2-Chlor-4-methoxy-2,4-diphenylbutan (72)

1H -NMR (CCl_4)(Hauptprodukt): δ = 2.08 (s; 3 H, CH_3), 2.53 (d, $\underline{J}$ = 4 Hz; 1 H, 3-H), 2.60 (d, $\underline{J}$ = 8 Hz; 1 H, 3-H), 2.88 (s; 3 H, OCH_3), 3.73 (dd, $\underline{J}$ = 8, 4 Hz; 1 H, 4-H), 7.0 - 7.7 (m; 10 H, Aromaten-H).

1H -NMR (CCl_4)(Isomer II): δ = 2.03 (s; 3 H, CH_3), 2.37 (d, $\underline{J}$ = 4 Hz; 1 H, 3-H), 2.40 (d, $\underline{J}$ = 7 Hz; 1 H, 3-H), 3.18 (s; 3 H, OCH_3), 4.55

(dd, $J = 7, 4 \text{ Hz}$; 1 H, 4-H), 7.0 - 7.7 (m; 10 H, Aromaten-H).

IR (Film)(beide Isomere): 3080, 3055, 3020, 2970, 2920, 2900, 2870, 2810 (CH), 1600, 1490 (Aromaten-Gerüst), 1466, 1460, 1450, 1443, 1413, 1377, 1356, 1310, 1283, 1216, 1190, 1153, 1105, 1095 (aliphatischer Ether), 1060, 1035, 1023, 996, 965, 908, 840, 760, 745, 690, 663, 630, 620 cm^{-1} .

MS (96 eV, bei Isomere): $m/e = 274$ (0.1%, M^+), 238 (4%), 206 (2%), 121 (91%), 118 (100%), 117 (68%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}$ (274.79)

Ber C 74.30 H 6.97

Gef C 74.59 H 6.89

Umsetzung von α -Methoxybenzylchlorid (18) mit Ethylvinylether (25)

Man gibt bei -78°C 1.4 ml $\text{ZnCl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ zu einer Lösung von 4.1 g (26 mmol) 18 in 40 ml CH_2Cl_2 . Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der sich auflöst, wenn man innerhalb 30 min 1.9 g (26 mmol) 25 in 20 ml CH_2Cl_2 tropfenweise zufügt. Die Mischung wird noch 15' gerührt, auf Wasser gegossen und mit konzentrierter NaHSO_3 -Lösung extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase und dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.2 g (20%) eines Öls, das aus einer Mischung von sechs Produkten besteht (HPLC). Ansäuern der NaHSO_3 -Lösung und Extraktion mit Ether liefert 0.50 g Benzaldehyd. Zur Bisulfit-Lösung wird solange 2n NaOH zugesetzt bis pH 12 erreicht ist. Danach rührt man 4 h bei 25°C . Extraktion mit Ether liefert eine Mischung von 0.33 g Benzaldehyd und 1.67 g (48%) Zimtaldehyd.

II. Kinetische Arbeiten

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.1. Reinigung der Lösungsmittel

Diethylether

Der kommerziell erhältliche Diethylether wird über eine Aluminiumoxidsäule (ALUMINA WOELM B Super I) getrocknet und dann unter Stickstoff über Natriumdraht mit wenig Bezophenon über Nacht unter Rückfluß gekocht.⁹⁶⁾ Dabei färbt sich der wasser- und sauerstofffreie Ether blau. Unter Stickstoff wird destilliert, eine größere Menge an Vorlauf verworfen und die Hauptfraktion unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Dichlormethan

Ca. 1.5 l Methylenchlorid versetzt man mit etwa 60 g Phosphor-
pentoxid und erhitzt 20 h lang unter Rückfluß. Nach Destillation
(Füllkörperkolonne) fügt man dem Methylenchlorid 30 g einer
Na/Pb-Legierung zu und erhitzt noch einmal 20 h lang unter
Rückfluß, um mitgerissene Spuren der Phosphorsäure zu beseitigen.
Das abdestillierte Dichlormethan wird über Molekularsieb (4 Å)
aufbewahrt.

Aceton

Das kommerziell erhältliche Aceton, das schon weitestgehend was-
serfrei ist, wird portionsweise unter Rühren mit Phosphor-
pentoxid versetzt, 3 h unter Rückfluß gekocht, über eine Füllkörperkolonne
abdestilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. Vor den Umsetzun-
gen wurde jeweils frisch destilliert.

Essigester

Zur Absolutierung des Essigesters wäscht man mit dem gleichen Volumen 5% iger Sodalösung, trocknet über CaCl_2 und destilliert. Danach wird portionsweise mit Phosphorpentoxid versetzt, abfiltriert, unter Stickstoff destilliert und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Pyridin

Pyridin trocknet man über Kaliumhydroxid, destilliert über eine Kolonne und sammelt die Fraktion von 114–116°C. Aufbewahrung über Molekularsieb.

Dimethylsulfoxid

Zur Trocknung von DMSO reicht es, das Lösungsmittel für 24 h über Molekularsieb aufzubewahren.

Sonstige

Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, t-Butylmethylether und Di-n-butylether wurden in der käuflichen absoluten Qualität eingesetzt. Das käufliche Anisol wurde mit Molekularsieb drei Stunden gerührt und darüber aufbewahrt.

1.2. Darstellung von Benzhydrylchlorid

Da das käufliche Benzhydrylchlorid ca. 1% Benzophenon enthält, das bei der chromatographischen Auswertung aufgrund seiner starken UV-Absorption erheblich stört und möglicherweise auch einen Einfluß auf das Katalysatorsystem ausübt (Komplex mit LEWIS-Säure), wurde Benzhydrylchlorid aus Diphenylmethanol (FLUKA) selbst hergestellt.

Diphenylmethanol wurde jeweils vor Einsatz in einer flüssigkeits-chromatographischen Untersuchung (mobile Phase: MeOH/H₂O = 90/10, stationäre Phase: RP 18 Material) auf Abwesenheit von Benzophenon überprüft.

61 g (0.33 mol) des käuflichen chromatographisch reinen Benzhydrols werden mit 100 ml destilliertem Petrolether versetzt und durch diese Aufschlammung unter Rühren 2 h lang Chlorwasserstoff geleitet. Das am Boden abgeschiedene Wasser wird nach dem Klarwerden der Lösung abpipettiert, CaCl₂ zugegeben und noch einmal eine halbe Stunde lang HCl durchgeleitet. Man zieht das Lösungsmittel ab und destilliert bei 0.01 Torr (Sdp. 91°C).

Das destillierte Benzhydrylchlorid enthält nach chromatographischer Prüfung nur noch Spuren ($\leq$ 0.05%) von Benzophenon und wird portionsweise bei ca. -18°C unter Stickstoff aufbewahrt.

1.3. Olefine

2-Methyl-1-penten, 2-Methyl-2-buten, Norbornen, Styrol und Isopren wurden in den kommerziell erhältlichen Qualitäten ($\geq$ 99%) eingesetzt.

2-Cyclopropylpropen: Zu einer Lösung von 0.74 mol Methylmagnesiumiodid (aus 18 g Mg und 105 g CH₃I) in 300 ml absolutem Ether tropft man 50 g (0.59 mol) Acetylcyclopropan in 50 ml Ether, kocht 4 h unter Rückfluß und versetzt langsam mit ~ 110 ml Eiswasser und etwa 200 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung bis sich der Niederschlag löst. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen nacheinander mit gesättig-

ter NaHSO_3 -Lösung, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Destillation bei Normaldruck liefert 37.7 g (64%) 2-Cyclopropyl-2-hydroxypropan mit Sdp. 118–120°C (Lit. 88: 73°C/50 Torr).

Die Gesamtmenge (37.7 g = 0.36 mol) wird mit 6 g KHSO_4 versetzt und im Ölbad auf 70–80°C erhitzt, wobei das Olefin über eine Kolonne abdestilliert. Man erhält so 17.6 g (58%) 2-Cyclopropylpropen mit Sdp. 62°C/760 Torr (Lit. 88: 70.41°C/760 Torr).

1.4. LEWIS-Säuren

Zinkchlorid

Das käufliche trockene Zinkchlorid (MERCK), das maximal 1% ZnO enthält, wird 48 h am Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) in der Trockenpistole auf 160°C erwärmt und dann unter Stickstoff aufbewahrt.

Zur Darstellung von trockenem ZnCl_2 aus Zink und Chlorwasserstoff (Lit. 74) werden 60.0 g (0.44 mol) 99.99%iges im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) getrocknetes Zink (Gries) in einem Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit 200 ml absolutem Ether übergossen. Unter Rühren (Wasserkühlung) wird mit konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet bis sich das Zink fast vollständig gelöst hat. Man läßt über Nacht stehen und filtriert die viskose Flüssigkeit unter Stickstoff von den schwarzen in der Lösung schwimmenden Flittern ab. HCl und Ether wurden dann auf dem Wasserbad abdestilliert und das erhaltene ZnCl_2 noch 24 h am Vakuum (10^{-2} Torr) gelassen. Das trockene ZnCl_2 wird unter Stickstoff aufbewahrt.

Die anderen LEWIS-Säuren, die für Vorversuche eingesetzt wurden, wurden ohne weitere Reinigung in der kommerziellen Qualität eingesetzt: TiCl_4 (99.9%), SnCl_4 (99%), BCl_3 (99.9%), FeCl_3 (99%), GeCl_4 (99.99%), GaCl_3 (99.999%) (% Metallreinheit).

2. Darstellung der Maßlösungen

Zur genauen Dosierung der Katalysatormenge, des Alkens und des für die chromatographische Auswertung erforderlichen Standards wurden Maßlösungen bereitet, die volumetrisch dosiert wurden. Da für die einzelnen Versuchsreihen unterschiedlich konzentrierte Maßlösungen Verwendung fanden, soll hier nur das Prinzip der Darstellung dieser Lösungen beschrieben und auf einige Fehlerquellen hingewiesen werden.

2.1. Die Katalysator-Lösung

In einen 200 ml Meßkolben mit Stickstoffaufsatz und Hahn, der zuvor evakuiert wurde, werden unter Stickstoff 10 g trockenes Zinkchlorid mit einer Genauigkeit von 0.1% eingewogen. Danach gibt man die dem jeweils gewünschten Molverhältnis entsprechende Menge absoluten Diethylethers mit der Pipette unter Stickstoff zu, wobei volumetrisch etwas mehr als die berechnete Menge Ether eingesetzt wurde. Der überschüssige Ether (es sollten nicht mehr als 200 mg sein) wird durch Erwärmen mit der Hand und kurzes Spülen des Kolbens mit N_2 abgedampft, wobei auch nach dieser Einwägemethode der Fehler $< 0.1\%$ ist. Danach wird der Kolben gut verschlossen an die Schüttelente gehängt, wobei sich das Zinkchlorid je nach dem molaren Überschuß an Ether in 1 h bis 24 h löst. Darauf kühlt man

den unteren Teil des Kolbens auf -78°C , wobei das Zinkchlorid-Etherat erstarrt, und füllt unter Stickstoff schnell bis auf wenige ml unter der Eichmarke mit abs. Methylenchlorid auf. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur gekommen ist, wird bis zur Eichmarke aufgefüllt und die Katalysatorlösung ist nach dem Schütteln verwendungsfähig. Das Herunterkühlen des Zinkchlorid-Etherats ist notwendig, um ein Verdampfen des Ethers bei der Zugabe des Methylenchlorids zu verhindern.

2.2. Die Standard-Lösung

270 mg Nitrobenzol werden in einem 250 ml Meßkolben in absolutem Methylenchlorid gelöst. Das entspricht 1.08 mg/ml. Der Einwägefehler liegt hier ungefähr bei 0.7 - 1%. Von dieser Lösung kommen pro Versuch 25 ml zum Einsatz.

2.3. Die Olefin-Lösung

Die am meisten verwendete Lösung erhielt man, indem man 21.0 g (249 mmol) 2-Methyl-1-penten in einen 200 ml Meßkolben einwiegt und mit absolutem Methylenchlorid bis zur Eichmarke auffüllt. Als mit einem 10-fachen Olefinüberschuß gearbeitet wurde, wurden von dieser Lösung im Versuch 20 ml eingesetzt.

3. Kinetische Methode

3.1. Verwendete Geräte

Die Umsetzungen wurden durchgeführt in einem länglich ausgezogenen

Drehhalskolben mit Stickstoffaufsatz und KPG-Rührer mit 6 mm Achse (NORMAG) in einem Ultra-Kryomat der MGW Lauda, Typ K 120 W.

Für die Analytik mittels HPLC fanden folgende Geräte Verwendung:

Doppelkolben-Pumpe der Firma ORLITA, Typ: MS 80/25 mit Pulsationsdämpfer

Probenaufgabeventil der Firma WATERS, Modell UGK

Probenaufgabeventil der Firma REODYN, Modell 7125

variables Spektralphotometer der Firma SCHÖFFEL, Typ Spektroflow-Monitor SF 770

variables Spektralphotometer der Firma KRATOS, Typ Spektroflow-Monitor SF 769 Z

Trennsäulen: diverse Fabrikate, Länge: 25 cm, Innendurchmesser: 4.6 mm

stationäre Phasen: NUCLEOSIL 5 NO₂, NUCLEOSIL 5 C₁₈ der Firma MACHERY-NAGEL.

3.2. Eichung des Kryomaten

Da die kinetischen Messungen bei möglichst konstanter Temperatur durchgeführt werden müssen, wurden die Reaktionen in einem 20 l Kühlmittel fassenden Kryomaten durchgeführt und sowohl die Temperaturkonstanz des Kryomaten als auch die Genauigkeit des verwendeten Flüssigkeits-Thermometers mit einem elektronischen Thermometer überprüft. Der wassergekühlte Kryomat von LAUDA zeigte im Bereich von -80 bis -60°C bei eingeschalteter Heizung eine Schwankung von $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ ohne Heizung) bei -40°C eine Schwankung von $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{C}$ ohne Heizung), bei -20°C eine Abweichung von $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$. Die Abweichungen wurden jeweils über einen Zeitraum von 2 h gemes-

sen. Das verwendete Tieftemperatur-Thermometer zeigte im Bereich von -80 bis -40°C ca. 0.5°C zu tief an.

3.3. Suche eines geeigneten internen Standards

Zunächst wurde versucht, die REVERSED-Phase-Chromatographie an einer C 18-Phase und einem Gemisch von $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 9/1$ als mobiler Phase für die Trennung von Benzhydrylchlorid und seinen Additionsprodukten einzusetzen. Die großen Unterschiede der Retentionszeiten von Benzhydrylchlorid und den entsprechenden Addukten sowie die scharfe Peakform ließen dieses Trennsystem zunächst als sehr geeignet erscheinen ($R_t(\text{Ph}_2\text{CHCl}) = 5'$, $R_t(\underline{114}) = 9.4'$). Auch ließ sich Benzophenon mit einer Retentionszeit von 4.2' noch recht gut abtrennen. Jedoch fand man keinen für dieses Trennsystem geeigneten Standard. Es sollte ein wenig nucleophiler gut löslicher Standard eingesetzt werden, der sich gut gegen die anderen Verbindungen im Chromatogramm absetzt. Daher wurde eine mit Nitrogruppen modifizierte Kieselgel-Phase der Firma MACHERY und NAGEL (NUCLEOSIL 5 NO_2) gewählt. Das brachte allerdings den Nachteil der verhältnismäßig schlechten Trennung von 114 und 14 und einer sehr langen Retentionszeit für polare Verunreinigungen wie Benzophenon ($R_t = 17'$) mit sich. Als geeignetes Laufmittel für die Trennung von 114 und 14 wurde Isooktan/Ether (98/2) gewählt. Hiermit ergaben sich Retentionszeiten für 114 von 4.5' und für 14 von 5.2'; das ließ gerade noch eine Basislinientrennung zu. Vorteil dieses Trennsystems ist, daß polare Standards verwendet werden können und auch keine Schwierigkeiten mit Löslichkeiten sowohl im Aufgabeventil als auch im Säulenkopf auftreten. Getestet als Standard wurden folgende Substanzen:

Paradibenzoesäuremethylester	$R_t = 3.00'$
Paradichlorbenzol	$R_t = 3.05'$
Orthodichlorbenzol	$R_t = 3.35'$
Benzoessäureethylester	$R_t = 6.70'$
Benzoessäuremethylester	$R_t = 7.50'$
Benzoessäurepropylester	$R_t = 7.05'$
Nitrobenzol	$R_t = 7.00'$

Die ersten drei Verbindungen schieden aus, da sie mit ihrer kurzen Retentionszeit praktisch an der Front des Lösungsmittels mitliefen und eine genaue Auswertung damit nicht mehr möglich erschien.

Die drei Benzoessäureester und Nitrobenzol schienen für das Trennproblem geeignete Standards zu sein. Wegen der höheren UV-Extinktion bei 254 nm wurde Nitrobenzol gewählt.

3.4. Nachweisempfindlichkeiten von Standard, Edukt- und Produktchlorid (14 und 114)

Bei den kinetischen Messungen wurde von einer Menge von 80 ml Lösungsmittel für den jeweiligen Versuchsansatz ausgegangen, da zum einen diese Menge in einem 100 ml Kolben nach der Volumenkontraktion bei -70°C noch gut gerührt werden konnte und zum anderen mehrere Proben während der Reaktion gezogen werden sollten. Um in dieser Menge von Lösungsmittel 114 und 14 noch gut nachweisen zu können, waren mindestens 500 mg Benzhydrylchlorid in 80 ml Lösungsmittel notwendig (ca. 0.035 M Lösung), da auf ein Einengen der Probleösungen vor der HPLC-Untersuchung verzichtet werden sollte. Da bei einer injizierten Menge $\geq 2 \mu\text{l}$ ein Tailing auftrat, konnten größere Volumina der Lösung nicht injiziert werden. Die Nachweisempfindlichkeit von 114 liegt in der gleichen Größenordnung wie die des Benz-

hydrylchlorids. Nach der Neuanschaffung eines empfindlicheren Detektors ergaben sich Nachweisgrenzen, die ca. um den Faktor 20 günstiger lagen, so daß nun durchaus auch in verdünnteren Lösungen gearbeitet werden kann. Für diese Arbeit war dies jedoch nicht mehr relevant, da bereits der größte Teil der Messungen abgeschlossen war.

3.5. Katalysator

In Vorversuchen wurde eine geeignete Katalysatorkonzentration ermittelt. Man löst entsprechende Mengen ZnCl_2 und Et_2O (Tabellen 9 und 10) in 50 ml Methylenchlorid, kühlt auf -78°C , gibt 2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten zu und startet mit 0.50 g (2.5 mmol) Benzhydrylchlorid. Die Auswertung erfolgt nach 1 h ^1H NMR-spektroskopisch. Dabei erwies sich eine Menge von 1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 pro Versuchsansatz als geeignet und wurde für weitere kinetische Messungen, soweit nicht anders erwähnt, jeweils eingesetzt.

ZnCl_2 / g	ZnCl_2 / mmol	Et_2O / ZnCl_2	Produkt / %
1	7.3	22.9	0
2	14.7	11.4	0
3	22.0	7.6	0
4	29.4	5.7	8-9
5	36.7	4.6	18
6	44.0	3.8	42-43
7	51.1	3.3	60

Tabelle 9 Variation der Zinkmenge bei konstanter Ethermenge (17.5 ml).

ZnCl ₂ / g	Et ₂ O / ml	Et ₂ O / ZnCl ₂	Produkt / %
1	2.9	3.8	12
1	2.5	3.3	28-29
1	2.2	2.9	46
1	2.0	2.6	65-66
1	1.8	2.4	78
1	1.5	2.0	(100)

Tabelle 10 Variation der Ethermenge bei konstanter ZnCl₂-Menge

3.6. Eichkurve Benzhydrylchlorid / Standard

Ein linearer Verlauf der Eichkurve (Abb. 23) zeigt, daß die Auswertung der HPLC-Chromatogramme nach der Peakhöhe statt nach der Fläche oder Halbwertsbreite durchaus sinnvoll ist. Ferner erhält man durch die Eichkurve die Absorption Ph₂CHCl/PhNO₂ zur Zeit $t = 0$, also zu Anfang der Reaktion. Man wiegt 84 mg PhNO₂ in einen 250 ml Meßkolben ein und füllt bis zur Eichmarke mit Methylenchlorid auf. Nach der Einwaage von vier verschiedenen Proben Ph₂CHCl (Tabelle 11) fügt man jeweils 10 ml der obigen Lösung zu (3.36 mg PhNO₂) und gibt davon je 1 µl zur Analyse auf die HPLC.

Benzhydrylchlorid (mg / 10 ml)	%	$\epsilon_{\text{Ph}_2\text{CHCl}} / \epsilon_{\text{PhNO}_2}$
18.5	29.6	0.264
38.8	62.1	0.511
54.3	86.9	0.684
72.3	115.7	0.868

Tabelle 11 Meßergebnisse zur Eichkurve

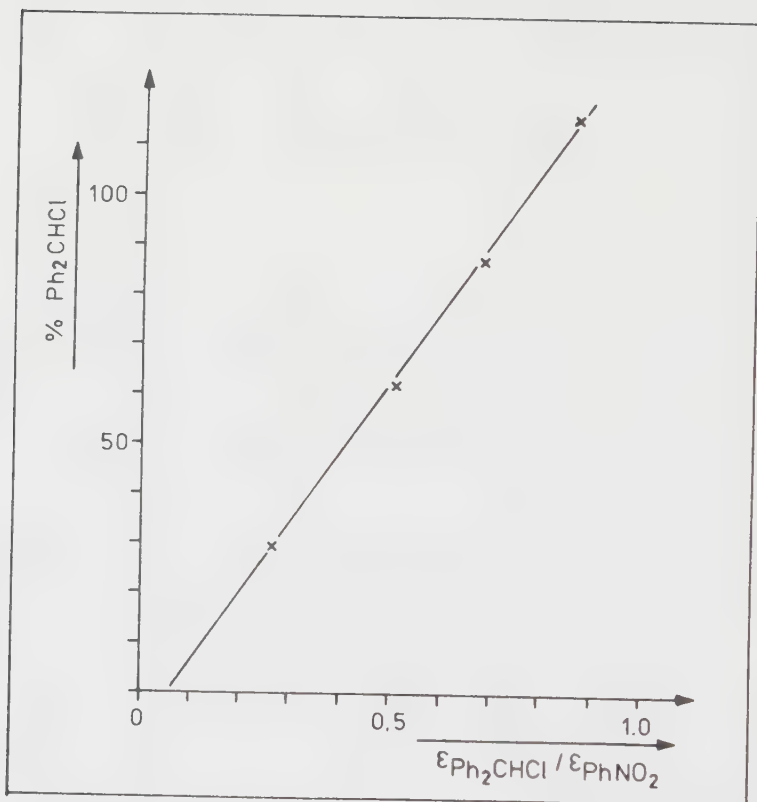


Abb. 23 Eichkurve zur Berechnung des Umsatzes an Ph_2CHCl

3.7. Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Dreihalskolben (drei NS 14.5 Hülsein) mit aufgesetztem Stickstoffansatz mit Hahn pipettiert man zunächst 25 ml der Standardlösung (Kap. 2.2.) und 13 ml absolutes Methylenchlorid, gibt dann 20 ml der Olefinlösung (Kap. 2.3.) zu und

kühlt im Kältebad (Methanol/Trockeneis) auf -78°C ab. Der Druckausgleich erfolgt über den Ansatz mit trockenem Stickstoff. Dann gibt man unter Stickstoffatmosphäre 20 ml der Katalysatorlösung zu und hängt den Reaktionskolben nach dem Aufsetzen des Überkopfrührers in den Kryomaten. Man wartet ca. 15 min bis das Reaktionsgemisch unter Rühren die Temperatur des Kryomaten (-70°C) erreicht hat. Nun löst man 0.500 g (2.47 mmol) Benzhydrylchlorid in 1 ml abs. Methylenchlorid und gibt die Lösung mittels einer Spritze schnell in das kräftig unter Stickstoff gerührte Reaktionsgemisch. Zu bestimmten Zeiten (z.B. alle 2 min) werden aus der Lösung mittels einer mit ca. 3 ml konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung gefüllten 10 ml Glasspritze und 12 cm langer aufgesetzter Edelstahlkanüle Proben entnommen (etwa 0.5 ml). Dabei muß der Stempel während der Herausnahme der Spritze aus der Reaktionsmischung ständig weiter herausgezogen werden, um so eine Verunreinigung des Reaktionsgemisches mit Ammoniak zu verhindern; denn infolge des Aufwärmens der Reaktionsmischung in der Spritze entsteht ein Überdruck. Nach dem Entfernen der Kanüle wird die Spritze sofort für ein paar Sekunden kräftig geschüttelt. Die Probenentnahme bis zum Schütteln der Mischung ist in etwa 2 bis maximal 3 sec zu schaffen. Es dauert etwa 1 bis 1.5 min bis sich die Phasen in der Spritze getrennt haben, und man gibt die untere organische Phase in ein Probengläschen. Vor der Probenentnahme empfiehlt es sich, die Geschwindigkeit des Rührers etwas zu drosseln, da sonst die Gefahr besteht, daß Gas mit in die Spritze gezogen wird. Dieses dehnt sich dann bei Raumtemperatur in der Spritze aus und kann Ammoniaklösung aus der Spritze in die Reaktionslösung drücken, so daß die Meßreihe abgebrochen werden muß.

Versuche, die Probenentnahme mittels einer mit 2N NaOH gefüllten Spritze durchzuführen, waren erfolglos, da die Reaktion in der Spritze nicht sofort gestoppt wurde, so daß die Meßpunkte extrem streuten. Dagegen wird die Reaktion nach der Lage der Meßpunkte mit Ammoniak augenblicklich gestoppt. Früher wurden die während einer Meßreihe entnommenen Proben noch mit einem Körnchen CaCl_2 getrocknet, was jedoch häufig dazu führte, daß die Kanüle der Mikroliterspritze zur Injektion in die HPLC durch feinste Teilchen verstopft wurde. Daher wurde auf eine Trocknung der Proben verzichtet, was die HPLC-Trennung nicht beeinträchtigte.

Nach ca. 10 Halbwertszeiten entnimmt man dem Reaktionskolben noch zwei Proben, um den Endwert für die Produktauswertung zu bekommen.

3.8. Produktanalyse durch HPLC

Für die Produktanalyse mittels HPLC wurden die bereits oben erwähnten Geräte verwendet. Als stationäre Phase kam NUCLEOSIL 5 NO_2 mit einer mittleren Korngröße von 5 μm zum Einsatz. Als mobile Phase führte Isooktan/Ether (98/2; v/v) zu den besten Ergebnissen. Nach dem Mischen der Komponenten wird ca. 10 min lang im Ultraschallbad entgast. Die Trennungen werden dann bei einem Druck von 100 bar und einem Fluß von 1.12 ml/min bei Raumtemperatur durchgeführt.

Über die Hälfte der Messungen wurden mit einer selbstgepackten Säule durchgeführt. Diese wurde nach einer modifizierten Vis-kositätsmethode gepackt. ⁹⁷⁾

3 g NUCLEOSIL 5 NO_2 werden in einer Mischung aus 20 ml Cyclohexanol und 10 ml Propanol-2 suspendiert, 5 min im Ultraschallbad behandelt und der Vorratsbehälter, in dem sich ein Magnetrührer befindet, damit gefüllt. Nach dem Aufschrauben des Deckels und der Säule auf den Füllblock (MICROMERITICS) wird die Säule mit Methanol als Druckflüssigkeit mit einer Pumpe von KNAUR bei 700 bar gepackt. Nachdem noch ca. eine halbe Stunde Methanol durch die Säule gepumpt wurde, wird sie abgenommen, verschraubt und mit neuem Eluens äquilibriert.

Vor der Probenaufgabe wird mit Ether auf etwa das doppelte Volumen verdünnt. Methylenchlorid ist hier ungeeignet, da die Verwendung eines anderen Lösungsmittels, als des zur Elution verwendeten, zusätzliche Peaks und Doppelpeaks hervorrufen kann. ^{98, 99}) Die trotzdem vorhandene Menge an CH_2Cl_2 macht sich jedoch nur an der Lösungsmittelfront in Form von zwei positiven und einem negativen Peak bemerkbar, was auf die Messung jedoch keinen störenden Einfluß hat.

3.9. Reproduzierbarkeit

Da in Kap. C.II.1.1. gezeigt wird, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich stark von der Wasserkonzentration im System abhängt, erschien es uns notwendig, die Reproduzierbarkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen Meßreihen immer wieder zu überprüfen. Dabei zeigte sich, daß die größten Unterschiede zwischen zwei Geschwindigkeitskonstanten, die unter sonst gleichen Bedingungen gemessen wurden, weniger auf einen Einfluß von Wasser als vielmehr auf die Verwendung unterschiedlicher

Chargen Zinkchlorid zurückzuführen sind. Zwei Messungen, die mit völlig unabhängig voneinander bereiteten Maßlösungen durchgeführt wurden, ergaben Geschwindigkeitskonstanten, die sich um weniger als 1% unterschieden.

Vergleicht man jedoch Geschwindigkeitskonstanten, die mit unterschiedlichen Chargen ZnCl_2 durchgeführt wurden, ergaben sich Abweichungen bis zu 46%. Bei einer neuen Lieferung von ZnCl_2 mußte daher der Katalysator jeweils an einer bekannten Reaktion normiert werden, um die Geschwindigkeitskonstanten miteinander vergleichen zu können.

Ferner wurden auch bei einigen Meßreihen die Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten aus der Produktzunahme und der Eduktabnahme ermittelt. Dabei ergaben sich regelmäßig Geschwindigkeitskonstanten, die bei der Auswertung nach der Produktzunahme um etwa 10% höher lagen.

3.10. Auswertung mit Beispielen

Da für die Olefinkonzentration (2-Methyl-1-penten) $[O]_0$ ein zehnfacher Überschuß gegenüber der Benzhydrylchloridkonzentration $[E]_0$ verwendet wurde, kann der kinetische Versuch durch folgende Gleichung pseudo-erster Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_{\text{obs}} ([E]_0 - [P])$$

mit $[P] = [E]_0 - [E]$ folgt

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_{\text{obs}} [E]$$

$$\text{oder } \ln [E] = \ln [E]_0 - k_{\text{obs}} \cdot t$$

Trägt man $\ln[E]$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung $-k_{\text{obs}}$. Die Anfangskonzentration braucht für die Bestimmung von k_{obs} nicht bekannt zu sein.

Die Kurve einer Kinetik erster Ordnung ist invariant gegenüber der linearen Transformation der Konzentration. (Beweis¹⁰⁰)

Aus dieser Invarianz ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen:

- 1) Statt der absoluten Konzentration $[E]_t$ zur Zeit t läßt sich jede proportionale Größe zur Berechnung von k_{obs} verwenden. In diesem Fall wurde dazu das Verhältnis der Absorptionen von Benzhydrylchlorid zu einem internen Standard im UV bzw. das dazu wiederum proportionale Verhältnis der Peakhöhen am Schreiber ausgewertet.
- 2) Die fraktionellen Lebenszeiten sind konzentrationsunabhängig und man erhält so für die Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{obs}}$$

Die Auswertung soll anhand eines Beispiels verdeutlicht werden:

Man setzt 500 mg (2.47 mmol) Benzhydrylchlorid mit 2.10 g (24.9 mmol) 2-Methyl-1-penten in der oben unter 3.7. beschriebenen Weise um und zieht nach dem Start der Reaktion alle drei Minuten eine Probe, die augenblicklich mit Ammoniaklösung gestoppt wird. Nach dem Verdünnen der Proben mit Ether auf das doppelte Volumen werden etwa 0.8 μl dieser Lösung zur Analyse in das HPLC-System injiziert. Dabei werden folgende Meßwerte erhalten:

t / min	E / mm	P / mm	S / mm	E/S	ln (E/S)
3	143.0	65.7	232.3	0.615	-0.485
6	62.0	53.7	132.2	0.468	-0.757
9	65.1	85.8	195.5	0.332	-1.100
12	53.0	103.0	209.8	0.252	-1.376
15	39.9	111.2	204.2	0.195	-1.633
18	33.6	126.0	223.9	0.150	-1.897
21	16.5	87.2	151.6	0.108	-2.218
24	17.5	126.7	198.9	0.087	-2.431
27	15.7	132.5	208.7	0.065	-2.724
30	10.4	125.2	193.7	0.053	-2.925
33	7.8	120.6	178.0	0.043	-3.128
36	7.2	137.7	208.4	0.034	-3.365
39	3.4	76.9	107.0	0.031	-3.449
42	3.6	115.0	157.5	0.022	-3.778
100	1.5	139.3	200.4	0.007	-4.895
100	1.2	102.0	153.1	0.007	-4.849
100	1.6	136.4	199.7	0.008	-4.827

Tabelle 12 Meßwerte eines Beispielversuchs

Abb. 24 zeigt uns die Abnahme des Benzhydrylchlorids im zeitlichen Verlauf während in Abb. 25 die halblogarithmische Darstellung $\ln (E/S) = -k_{\text{obs}} \cdot t$ zu finden ist. Wir erhalten eine lineare Funktion mit der Steigung $-k_{\text{obs}}$.

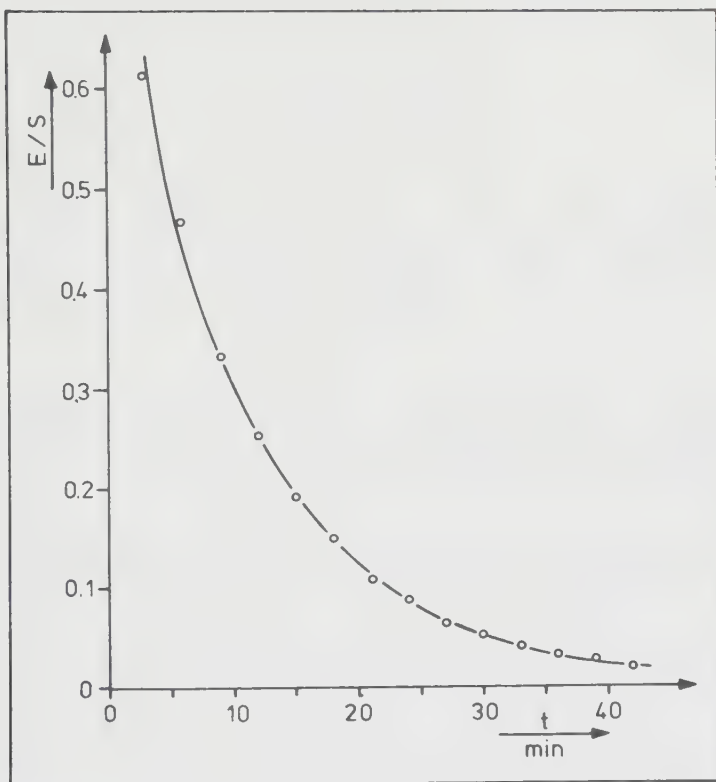


Abb. 24 Auftragung des Verhältnisses Edukt / Standard (E / S)
als Funktion der Zeit t

Die Steigung wird nach Gleichung 16 berechnet oder man unterwirft die Punkte, die noch auf der optisch durch die Meßpunkte

$$\frac{\Delta \ln ([E] / [S])}{\Delta t} = -k_{\text{obs}} \quad (16)$$

Vergleichsmessungen wurde nach der Produktzunahme gemäß Gleichung 17 ausgewertet.

$$\ln[P] = \ln\left(\frac{[P]_{\infty}/[S]_{\infty} - [P]/[S]}{[P]_{\infty}/[S]_{\infty}}\right) - k_{\text{obs}} \cdot t \quad (17)$$

Hierin bedeuten $[P]_{\infty}$ und $[S]_{\infty}$ die Konzentrationen bzw. die Extinktionen an Produkt und Standard zur Zeit t_{∞} (nach mehr als zehn Halbwertszeiten bestimmt).

Mit diesen Versuchsdaten und den so berechneten Werten wird folgende Tabelle aufgestellt, wie sie in allen weiteren kinetischen Messungen als Ergebnistabelle auftritt:

V	$\frac{Et_0}{2}$ mmol	$\frac{Et_0}{2}$ ZnCl ₂	n	k_{obs} / s^{-1}	k'_{obs} / s^{-1}	$t_{1/2} / s$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1	21.69	2.96	10	$1.521 \cdot 10^{-3}$	$1.521 \cdot 10^{-3}$	456	93	1.19	3.85	0.9990

Hierin bedeuten:

V = Versuchsnummer

n = Anzahl der Meßpunkte, für die die lineare Regression durchgeführt wurde

k_{obs} = gemessene Geschwindigkeitskonstante
(k_{observed})

k'_{obs} = auf die entsprechende Olefinkonzentration oder Standard-Reaktion korrigierte Konstante k_{obs}

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit der Reaktion

% = Umsatz der Reaktion, für die noch die lineare Regression berücksichtigt wurde

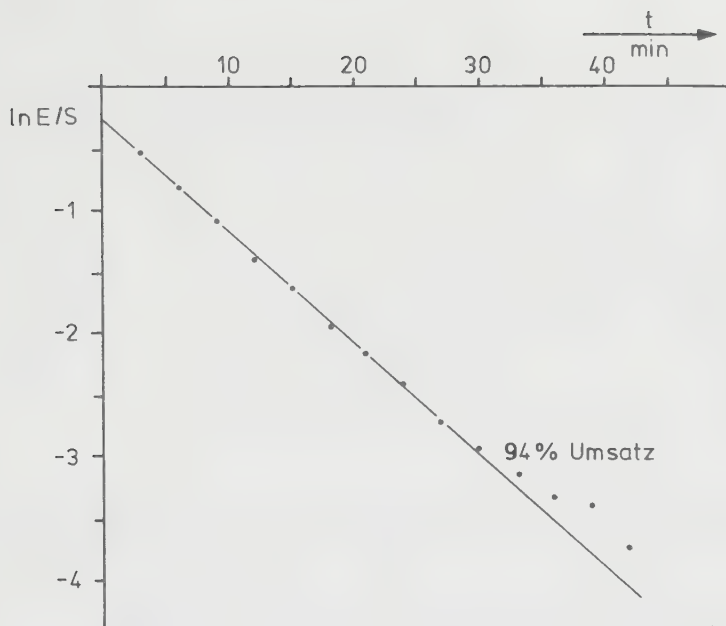


Abb. 25 Auftragung $\ln(\text{Edukt} / \text{Standard})$ als Funktion der Zeit t

gelegten Geraden liegen, einer linearen Regression. In diesem Fall wurde die letzte Methode vorgezogen, da man hierbei auch gleich Werte für die maximale Abweichung der Meßpunkte von der Geraden, die Summe der Fehlerquadrate S , die Gesamtstandardabweichung D und den Korrelationskoeffizienten R bekommt. Die hier verwendete Methode zur linearen Regression versucht, die Gerade so zu legen, daß die Summe der Fehlerquadrate der y -Werte ein Minimum wird¹⁰¹⁾.

Im Falle eines großen Überschusses an Benzhydrylchlorid oder zu

S = Summe der Fehlerquadrate

D = Gesamtstandardabweichung

R = Korrelationskoeffizient

aus der lin.
Regression

4. Ergebnisse

4.1. Das System Zinkchlorid / Ether

4.1.1. Wassereinfluß auf das Katalysatorsystem

In einen Kolben werden mit einer Hamiltonspritze die in der Tab. 13 angegebenen Wassermengen eingebracht, dann mit den nach Kap. E.II.2.

	$\frac{n_2^0}{n_1}$	n	$r_{\text{ab.}} / \text{s}^{-1}$	$r_{\text{b.}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
0.	0.	6	$5.10 \cdot 10^{-4}$	$5.10 \cdot 10^{-4}$	1357	78	0.44	3.33	0.9984
1.	0.	17	$4.72 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{-4}$	1453	55	5.01	5.78	0.9983
2.	1.	11	$4.43 \cdot 10^{-4}$	$4.43 \cdot 10^{-4}$	1563	91	1.06	3.43	0.9991
3.	1.	17	$3.76 \cdot 10^{-4}$	$3.76 \cdot 10^{-4}$	1841	95	4.86	5.69	0.9982
4.	1.	11	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$2.55 \cdot 10^{-4}$	2708	86	1.05	3.09	0.9987
5.	1.	11	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	4020	77	0.62	2.18	0.9989
6.	1.	11	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$1.74 \cdot 10^{-4}$	1140	92	1.61	5.18	0.9984
7.	1.	11	$4.85 \cdot 10^{-4}$	$4.85 \cdot 10^{-4}$	1431	95	1.51	3.89	0.9992
8.	1.	11	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$	2411	89	6.38	2.19	0.9996
9.	1.	11	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$1.31 \cdot 10^{-4}$	3440	77	0.22	1.51	0.9994

Variation der Wasserkonzentration

- Auswertung nach Eduktabnahme, b) Kontrollmessung
- Auswertung nach Produktzunahme

bereiteten Standard-Lösungen aufgefüllt: 20 ml Olefinlösung (2.1 g = 25 mmol), 25 ml Katalysatorlösung (Et_2O / ZnCl_2 = 2.96) und 25 ml PhNO_2 -Lösung. Man kühlt auf -70°C , gibt 500 mg (2.47 mmol) Ph_2CHCl zu und zieht in beschriebener Weise in konstanten Zeitabständen n Proben, die flüssigkeitschromatographisch analysiert werden.

Die Abweichungen zwischen zwei Kontrollmessungen von 6.5 % (Versuch 1 und 2) bzw. 15 % (Versuch 3 und 4) wurden bei zunehmender Übung bei den späteren Messungen kleiner.

4.1.2 Variation der Etherkonzentration bei konst. Zinkchloridkonzentration

In einen Dreihalskolben wiegt man für die Versuche 1 - 7 unter Stickstoffschutz je 1 g ZnCl_2 und die entsprechende Menge Et_2O ein (Tabelle 14), löst das Chlorid unter Schütteln (Lösung bleibt bei Versuch 1 - 3 teilweise heterogen), fügt 25 ml Standard-Lösung und 10 ml 2-Methyl-1-penten-Lösung (Kap. C.II.2., $\hat{=}$ 1.05 g (12.5 mmol)) zu und füllt auf 80 ml mit abs. Methylenchlorid auf. Für die anderen Versuche geht man von 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Olefin-Lösung und 25 ml Zinkchlorid-Etherat-Lösung (1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 , 1.61 g (21.7 mmol) Ether) aus und fügt die verbleibende Menge Ether (Differenz zu Tabelle 14) in Form entsprechender Standardlösungen zu. Man startet die Reaktion durch Zugabe von 250 mg (Versuche 1 - 7) bzw. 500 mg (Versuche 8 - 18) Benzhydrylchlorid in 1 ml Dichlormethan.

V	$\frac{Et_0}{2}$ mmol	$\frac{[Et_0]}{[ZnCl_2]}$	n	k_{obs}/s^{-1}	k'_{obs}/s^{-1}	$t_{1/2}/s$	%	$S/10^{-3}$	$D/10^{-2}$	R
1	1.61	0.22	6	$1.165 \cdot 10^{-2}$	$8.630 \cdot 10^{-3}$	59	94	7.21	4.25	0.9991
2	3.67	0.50	4	$4.459 \cdot 10^{-2}$	$3.303 \cdot 10^{-2}$	16	93	4.60	4.80	0.9989
3	7.34	1.00	3	$3.239 \cdot 10^{-2}$	$2.400 \cdot 10^{-2}$	21	96	4.20	2.05	0.9938
4	8.09	1.10	4	$2.669 \cdot 10^{-2}$	$1.977 \cdot 10^{-2}$	26	96	0.005	0.48	0.9999
5	10.79	1.47	5	$1.227 \cdot 10^{-2}$	$9.089 \cdot 10^{-3}$	57	97	4.08	11.67	0.9963
6	11.58	1.58	9	$5.992 \cdot 10^{-3}$	$4.439 \cdot 10^{-3}$	116	96	3.54	7.11	0.9977
7	13.49	1.84	12	$3.613 \cdot 10^{-3}$	$2.676 \cdot 10^{-3}$	192	93	0.73	2.70	0.9994
8	16.19	2.21	15	$1.664 \cdot 10^{-3}$	$1.664 \cdot 10^{-3}$	417	95	2.34	4.25	0.9990
9	18.89	2.57	13	$7.047 \cdot 10^{-4}$	$7.047 \cdot 10^{-4}$	984	85	6.45	2.42	0.9991
10	21.69	2.96	6	$5.107 \cdot 10^{-4}$	$5.107 \cdot 10^{-4}$	1357	78	4.40	3.33	0.9984
11	24.39	3.32	17	$2.984 \cdot 10^{-4}$	$2.984 \cdot 10^{-4}$	2323	72	0.89	2.44	0.9997
12	27.09	3.69	19	$1.271 \cdot 10^{-4}$	$1.271 \cdot 10^{-4}$	5453	87	3.61	4.61	0.9976
13	28.44	3.87	11	$9.821 \cdot 10^{-5}$	$9.821 \cdot 10^{-5}$	7058	80	6.19	2.62	0.9990
14	29.79	4.06	8	$8.614 \cdot 10^{-5}$	$8.614 \cdot 10^{-5}$	8047	71	5.99	3.16	0.9979
15	32.49	4.43	11	$4.715 \cdot 10^{-5}$	$4.715 \cdot 10^{-5}$	14701	82	1.02	3.36	0.9983
16	35.18	4.79	10	$3.272 \cdot 10^{-5}$	$3.272 \cdot 10^{-5}$	21181	80	4.72	2.43	0.9990
17	40.58	5.53	7	$1.726 \cdot 10^{-5}$	$1.726 \cdot 10^{-5}$	40155	73	9.71	4.41	0.9958
18	56.77	7.73	9	$4.585 \cdot 10^{-6}$	$4.585 \cdot 10^{-6}$	151171	80	8.18	3.42	0.9979

Tabelle 14 Variation der Ethermenge bei konst. $ZnCl_2$ -Menge
(7.34 mmol)

Die Geschwindigkeitskonstanten der Versuche 1 - 7 sind korrigiert, da hier nur die halbe Olefinkonzentration verwendet wurde. Es war notwendig, die Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Kurve $k_{obs} = f([O])$ auszuwerten.

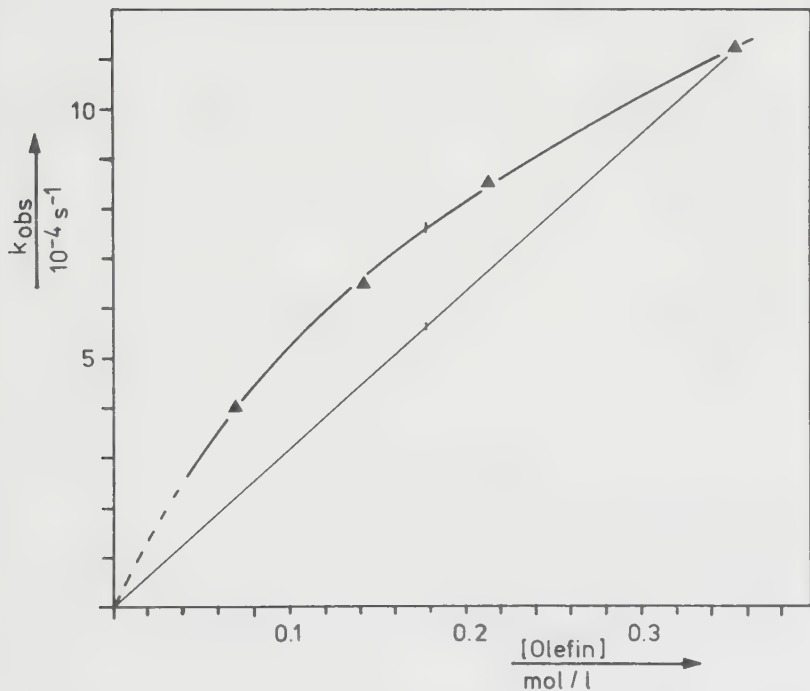


Abb. 26 Zur Auswertung der Versuche 1- 7, Abhängigkeit der Konstanten k_{obs} von der Olefinkonzentration.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} für die halbe Olefinmenge (177 mmol/l) liegt um den Faktor $7.60/5.65 = 1.35$ zu hoch, so daß hier durch Division der Werte k_{obs} durch 1.35 die Werte k'_{obs} erhalten wurden, die dann mit den anderen Werten verglichen werden konnten. Die so ermittelten Konstanten k'_{obs} finden sich in Tab. 14. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} von der Etherkonzentration konnte linearisiert werden, wenn man das ein-

gesetzte Molverhältnis Ether zu ZnCl_2 in drei Bereiche einteilt und im Bereich

$$1 < \frac{[\text{Et}_2\text{O}]_0}{[\text{ZnCl}_2]_0} < 2$$

$$k'_{\text{obs}} \propto \frac{1}{[\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0}, \text{ im Bereich}$$

$$2 < \frac{[\text{Et}_2\text{O}]_0}{[\text{ZnCl}_2]_0} < 3$$

$$k'_{\text{obs}} \propto \frac{1}{[\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0^{-2}} \text{ und im Bereich}$$

$$3 < \frac{[\text{Et}_2\text{O}]_0}{[\text{ZnCl}_2]_0}$$

$$k'_{\text{obs}} \propto \frac{1}{[\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0^{-3}}$$

aufträgt.

$[\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0$	$1 / ([\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0)$	$k'_{\text{obs}} \quad [\text{s}^{-1}]$
1.00	1.000	$2.400 \cdot 10^{-2}$
1.10	0.909	$1.977 \cdot 10^{-2}$
1.47	0.680	$9.089 \cdot 10^{-3}$
1.58	0.633	$4.439 \cdot 10^{-3}$
1.84	0.543	$2.676 \cdot 10^{-3}$
2.21	0.452	$1.664 \cdot 10^{-3}$
2.57	0.389	$7.047 \cdot 10^{-4}$
2.96	0.338	$5.107 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15 $k'_{\text{obs}} \propto 1 / ([\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0)$

$[\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0$	$1 / ([\text{Et}_2\text{O}]_0 / ([\text{ZnCl}_2]_0 - 2))$	$k'_{\text{obs}} [\text{s}^{-1}]$
2.21	4.762	$1.664 \cdot 10^{-3}$
2.57	1.754	$7.047 \cdot 10^{-4}$
2.96	1.042	$5.107 \cdot 10^{-4}$
3.32	0.758	$2.984 \cdot 10^{-4}$
3.69	0.592	$1.271 \cdot 10^{-4}$
3.87	0.535	$9.821 \cdot 10^{-5}$
4.06	0.485	$8.614 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 16 $k'_{\text{obs}} \propto 1 / ([\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0 - 2)$

$[\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0$	$1 / ([\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0 - 3)$	$k'_{\text{obs}} [\text{s}^{-1}]$
3.32	3.125	$2.984 \cdot 10^{-4}$
3.69	1.449	$1.271 \cdot 10^{-4}$
3.87	1.149	$9.821 \cdot 10^{-4}$
4.06	0.943	$8.614 \cdot 10^{-5}$
4.43	0.700	$4.715 \cdot 10^{-5}$
4.79	0.559	$3.272 \cdot 10^{-5}$
5.53	0.395	$1.726 \cdot 10^{-5}$
7.73	0.211	$4.585 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 17 $k'_{\text{obs}} \propto 1 / ([\text{Et}_2\text{O}]_0 / [\text{ZnCl}_2]_0 - 3)$

4.1.3. Variation der Zinkchloridkonzentration bei konstanter Etherkonzentration

In einen Reaktionskolben werden 0.5, 1.0, 1.5 bzw. 2.0 g ZnCl_2 und 1.608 g Ether eingewogen. Dazu gibt man in der Kälte unter Stickstoff für Versuch 1 und 2 je 25 ml Standardlösung, 20 ml Olefinlösung ($\hat{=}$ 2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten) und 33 ml absolutes CH_2Cl_2 und für die Versuche 3 und 4 je 15 ml Standardlösung, 10 ml Olefinlösung ($\hat{=}$ 1.05 g (12.5 mmol) 2-Methyl-1-penten) und 53 ml absolutes CH_2Cl_2 . Die aus der Versuchsreihe resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefaßt, wobei k_{obs} der Versuche 3 und 4 korrigiert wurde (vgl. 4.1.2.).

V	$\frac{\text{ZnCl}_2}{\text{mmol}}$	$\frac{[\text{Et}_2\text{O}]}{[\text{ZnCl}_2]}$	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1	3.67	5.91	9	$3.168 \cdot 10^{-5}$	$3.168 \cdot 10^{-5}$	21876	94	3.60	7.17	0.9977
2	7.34	2.96	6	$5.107 \cdot 10^{-4}$	$5.107 \cdot 10^{-4}$	1357	78	4.40	3.33	0.9984
3	11.01	1.97	17	$3.266 \cdot 10^{-3}$	$2.419 \cdot 10^{-3}$	212	96	3.34	4.72	0.9989
4	14.68	1.48	4	$1.374 \cdot 10^{-2}$	$1.018 \cdot 10^{-2}$	50	81	0.16	2.81	0.9991

Tabelle 18 Variation der Zinkchloridmenge bei konstanter Ethermenge (21.7 mmol)

4.1.4. Variation der Gesamtkatalysatormenge bei konstantem Molverhältnis von Ether / ZnCl_2

$$\frac{[\text{Et}_2\text{O}]}{[\text{ZnCl}_2]} = 1.84$$

Man wiegt in einen Reaktionskolben unter Stickstoff entsprechende Mengen Ether und Zinkchlorid (Tabelle 19) ein, gibt unter Kühlung 15 ml Standard-Lösung, 10 ml Olefinlösung (1.05 g (12.5 mmol) 2-Methyl-1-penten) und 50 - 52 ml absolutes Methylenchlorid zu und startet die Reaktion mit 250 mg (1.25 mmol) Benzhydrylchlorid. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden analog Kap. 4.1.2. korrigiert.

V	$\frac{\text{ZnCl}_2}{\text{mmol}}$	$\frac{\text{Et}_2\text{O}}{\text{mmol}}$	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1	7.34	13.49	12	$3.613 \cdot 10^{-3}$	$2.676 \cdot 10^{-3}$	192	93	0.73	2.70	0.9994
2	14.68	26.98	9	$4.622 \cdot 10^{-3}$	$3.424 \cdot 10^{-3}$	150	94	2.03	5.38	0.9981
3	22.01	40.47	9	$6.041 \cdot 10^{-3}$	$4.475 \cdot 10^{-3}$	115	96	3.99	7.55	0.9975

Tabelle 19 Variation der Katalysatormenge bei $[\text{Et}_2\text{O}]/[\text{ZnCl}_2] = 1.84$

$$\underline{[\text{Et}_2\text{O}]/[\text{ZnCl}_2] = 2.96}$$

Zu dieser Versuchsreihe wurde eine Katalysatorlösung verwendet, die in 100 ml absolutem Methylenchlorid 32.18 g (434.1 mmol) abs. Ether und 20.00 g (146.7 mmol) ZnCl_2 enthält (Maßkolben). Neben 25 ml Standard-Lösung und 20 ml Olefinlösung (2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten) kamen für die einzelnen Versuche die in Tabelle 20 genannten Mengen an Katalysatorlösung und absolutem Methylenchlorid zum Einsatz:

Versuch	1	2	3	4	5
Katalysatorlösung [ml]	2.5	5	10	15	20
$\hat{=}$ Menge ZnCl_2 [g]	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
abs. CH_2Cl_2 [ml]	32.5	30.0	25.0	20.0	15.0

Tabelle 20 Verwendete Lösungsmittelmengen zu obiger Versuchsreihe

Gestartet wurde mit 500 mg (2.47 mmol) Ph_2CHCl (mit 1 ml CH_2Cl_2 nachspülen). Die Halbwertszeit lag bei $\sim 20'$. Tabelle 21 zeigt die Ergebnisse:

V	$\frac{\text{ZnCl}_2}{\text{mmol}}$	$\frac{[\text{Et}_2\text{O}]}{\text{mmol}}$	r	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1	3.67	6.75	14	$5.240 \cdot 10^{-4}$	$5.240 \cdot 10^{-4}$	1323	89	1.41	3.43	0.9987
2	7.34	13.49	10	$5.260 \cdot 10^{-4}$	$5.260 \cdot 10^{-4}$	1318	90	1.64	4.52	0.9984
3	14.68	26.98	15	$5.263 \cdot 10^{-4}$	$5.263 \cdot 10^{-4}$	1317	92	1.98	3.76	0.9988
4	22.01	40.47	16	$5.545 \cdot 10^{-4}$	$5.545 \cdot 10^{-4}$	1250	93	2.67	4.36	0.9986
5	29.35	53.96	14	$6.686 \cdot 10^{-4}$	$6.686 \cdot 10^{-4}$	1037	94	4.21	5.92	0.9977

Tabelle 21 Variation der Katalysatormenge bei $[\text{Et}_2\text{O}]/[\text{ZnCl}_2] = 2.96$

$$\underline{[\text{Et}_2\text{O}]/[\text{ZnCl}_2] = 4.00}$$

Für die Katalysatorlösung wiegt man 20.00 g (146.7 mmol) ZnCl_2 und 43.51 g (587.0 mmol) abs. Ether in einen 100 ml Meßkolben und füllt bis zur Eichmarke mit abs. Methylenchlorid auf. Für

die drei Versuche pipettiert man je 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Olefinlösung (2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten), entsprechende Mengen Katalysatorlösung und absolutes CH_2Cl_2 (siehe Tabelle 22) in einen gekühlten Reaktionskolben, startet mit 500 mg (2.47 mmol) Ph_2CHCl in 1 ml CH_2Cl_2 bei -70°C und spült mit 1 ml CH_2Cl_2 nach.

Versuch	1	2	3
Katalysatorlösung [ml]	5.0	10.0	15.0
$\hat{=}$ Menge ZnCl_2 [g]	1.0	2.0	3.0
abs. CH_2Cl_2 [ml]	30.0	25.0	20.0

Tabelle 22 Verwendete Lösungsmittelmengen

V	$\frac{\text{ZnCl}_2}{\text{mmol}}$	$\frac{\text{Et}_2\text{O}}{\text{mmol}}$	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1	7.34	13.49	11	$9.123 \cdot 10^{-5}$	$9.123 \cdot 10^{-5}$	7598	91	0.41	2.15	0.9996
2	14.68	26.98	23	$7.918 \cdot 10^{-5}$	$7.918 \cdot 10^{-5}$	8754	90	2.47	3.43	0.9988
3	22.01	40.47	21	$8.679 \cdot 10^{-5}$	$8.679 \cdot 10^{-5}$	7987	89	3.21	4.11	0.9981

Tabelle 23 Variation der Katalysatormenge bei $[\text{Et}_2\text{O}]/[\text{ZnCl}_2] = 4.00$

$[\text{Et}_2\text{O}]/[\text{ZnCl}_2] = 2.57$ (Benzhydrylchlorid-Überschuß)

In einen 200 ml Meßkolben werden 10.00 g (73.37 mmol) trockenes

ZnCl_2 und 14.00 g (188.9 mmol) abs. Ether eingewogen und bis zur Eichmarke in der üblichen Weise mit absolutem CH_2Cl_2 aufgefüllt. Man wiegt 5.00 g (24.7 mmol) Benzhydrylchlorid in einen 25 ml Meßkolben, füllt mit absolutem Methylenchlorid auf, gibt die Lösung zu 25 ml Standard-Lösung in den Reaktionskolben und spült mit absolutem CH_2Cl_2 nach (Mengen sind Tabelle 24 zu entnehmen). Nach dem Herunterkühlen der Mischung wird noch die entsprechende Menge Katalysatorlösung (Tabelle 24) zupipettiert und die Reaktion mit 210 mg (2.49 mmol) 2-Methyl-1-penten gestartet (mit 1.5 ml CH_2Cl_2 nachspülen).

Versuch	1	2	3	4	5 ^{a)}	6 ^{a)}	7 ^{b)}
Katalysatorlösung [ml]	2	5	10	20	15	20	
≙ Menge ZnCl_2 [g]	0.1	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	4.0
abs. CH_2Cl_2 [ml]	26	23	18	8	13	8	

Tabelle 24 Für obige Meßreihe verwendete Lösungsmittelmengen.

- a) Katalysator-Lösung doppelt so konzentriert
- b) Katalysator eingewogen

V	$\frac{\text{ZnCl}_2}{\text{mmol}}$	$\frac{[\text{Ph}_2\text{CHCl}]}{[\text{ZnCl}_2]}$	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^2$	$\frac{D}{10^2}$	R
1	0.73	33.62	5	$2.246 \cdot 10^{-3}$	$2.246 \cdot 10^{-3}$	309	87	0.86	3.04	0.9993
2	1.83	13.45	5	$2.364 \cdot 10^{-3}$	$2.364 \cdot 10^{-3}$	293	88	0.29	3.13	0.9992
3	3.67	6.72	4	$2.392 \cdot 10^{-3}$	$2.392 \cdot 10^{-3}$	290	82	0.02	1.06	0.9999
4	7.34	3.36	8	$2.183 \cdot 10^{-3}$	$2.183 \cdot 10^{-3}$	318	91	0.57	3.09	0.9992
5	11.01	2.24	14	$2.114 \cdot 10^{-3}$	$2.114 \cdot 10^{-3}$	328	83	1.00	2.89	0.9986
6	14.68	1.68	10	$2.393 \cdot 10^{-3}$	$2.393 \cdot 10^{-3}$	290	78	0.37	2.16	0.9986
7	29.36	0.84	8	$5.073 \cdot 10^{-3}$	$5.073 \cdot 10^{-3}$	137	86	1.12	4.90	0.9975

Tabelle 25 Variation der Katalysatormenge bei Ph_2CHCl -Überschuß

4.1.5. Zinkchlorid in der heterogenen Katalyse

Man wiegt unter Stickstoff 1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 in einen Dreihalskolben ein und rührt 24 h mit 32 ml absolutem Methylenchlorid und 25 ml der Standard-Lösung bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer. Darauf fügt man bei -78°C unter Stickstoff 20 ml Olefinlösung zu ($\cong 2.1$ g, 25 mmol 2-Methyl-1-penten) und rührt das Gemisch bei -70°C im Kryomaten, bevor die Reaktion mit 500 mg (2.47 mmol) Ph_2CHCl gestartet wird (mit 2 ml CH_2Cl_2 nachspülen). Die Reaktionszeit wird bis 98 % Umsatz kinetisch verfolgt (97 h).

t [h]	E [mm]	P [mm]	S [mm]	E/S	ln (E/S)	F/S	$\ln\left(\frac{P_{\infty}-P}{P_{\infty}}\right)$
0.25	9.52	0.00	11.05	0.862	-0.149	~0	~0
0.53	8.30	0.12	9.64	0.861	-0.150	0.012	-0.022
1.00	10.10	0.28	12.35	0.818	-0.201	0.023	-0.041
2.00	10.95	0.47	13.96	0.784	-0.243	0.034	-0.062
4.00	7.49	0.62	9.70	0.772	-0.259	0.064	-0.121
8.00	8.53	1.39	12.55	0.680	-0.386	0.111	-0.220
27.00	3.85	3.83	11.45	0.336	-1.090	0.334	-0.905
38.50	2.35	4.59	11.05	0.213	-1.548	0.415	-1.346
51.00	1.13	4.85	10.24	0.110	-2.204	0.474	-1.854
60.50	0.82	6.52	12.36	0.066	-2.713	0.528	-2.801
73.00	0.42	7.55	14.07	0.030	-3.512	0.537	-3.111
81.00	0.23	7.49	13.80	0.017	-4.094	0.543	-3.394
97.00	0.13	5.15	9.17	0.014	-4.256	0.562	

Tabelle 26 Zeitliche Abnahme an 14 bzw. Zunahme an 114

Aus der Abbildung 11 (Kapitel E.II.1.2.) wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} zu Beginn und zum Ende der Reaktion aus den Steigungen der beiden eingezeichneten Tangenten entnommen.

$$k_{\text{obs}} (\text{Anfang}) = 7.45 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{obs}} (\text{Ende}) = 2.01 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Der Versuch wurde zweimal wiederholt:

	Versuch 2	Versuch 3
$k_{\text{obs}} (\text{Anfang})$	$2.29 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1.02 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{obs}} (\text{Ende})$	$6.39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$2.43 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Obwohl die Absolutwerte bei den einzelnen Versuchen bis zum Faktor 3 variieren, ist allen Versuchen eine Beschleunigung um den Faktor 2.4 - 2.7 von Anfang bis Ende gemeinsam.

4.2. Zinkchlorid und andere Donor-Lösungsmittel

4.2.1. Löslichkeitsversuche

Zur Überprüfung der Löslichkeit wurde versucht, 1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 in 18.9 mmol der nachfolgend angegebenen Solventien zu lösen und anschließend mit 80 ml abs. CH_2Cl_2 zu verdünnen.

Essigester:

1 g ZnCl_2 ist in 1.66 g (18.9 mmol) Essigester löslich und fällt auch beim Verdünnen mit 80 ml CH_2Cl_2 bei tiefer Temperatur nicht wieder aus. Läßt man bei Raumtemperatur stehen, so kristallisiert das ZnCl_2 größtenteils in groben Kristallen wieder aus.

Aceton:

Nach etwa 20 minütigem Schütteln geht 1 g ZnCl_2 in 1.10 g (18.9 mmol) Aceton in Lösung. Herunterkühlen auf -78°C liefert eine zähe sirupöse Masse. Versetzt man in der Kälte mit 80 ml Methylenchlorid, erhält man vorübergehend eine leichte Trübung, die sich wieder auflöst. Läßt man die klare Lösung bei Raumtemperatur stehen, fällt nach 1 h ein mikrokristalliner Niederschlag aus, der sich am Boden absetzt (evtl. ZnO). Der größte Teil des ZnCl_2 bleibt in Lösung.

THF:

1.0 g ZnCl_2 läßt sich in 1.36 g (18.9 mmol) THF nicht lösen. Nach Zugabe von 20 ml CH_2Cl_2 und längerem Schütteln erhält man jedoch ein

homogenes System. Beim weiteren Verdünnen mit 60 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur sowie in der Kälte bleibt ZnCl_2 in Lösung. Läßt man jedoch länger bei 25°C stehen, so fällt das Chlorid wieder aus.

DMSO:

Beim Schütteln von 1.0 g ZnCl_2 und 1.48 g (18.9 mmol) DMSO bildet sich ein zäher Komplex, der sich in der Kälte unvollständig, bei Raumtemperatur vollständig in 80 ml Methylenchlorid löst. Beim Stehenlassen über Nacht fällt nur wenig eines festen Niederschlags aus (ZnO ?). Der größte Teil des Zinkchlorids bleibt bei RT in Lösung, während man in der Kälte eine leichte Trübung beobachtet.

Pyridin:

Fügt man 1.49 g (18.9 mmol) Pyridin zu 1.0 g ZnCl_2 , so entsteht unter heftiger Wärmeentwicklung eine weiße Masse (Addukt), die in auf -78°C gekühltem Methylenchlorid nicht in Lösung geht. Jedoch erhält man bei Raumtemperatur unter Rühren eine klare Lösung in 20 ml CH_2Cl_2 , die auch bei Zugabe von weiteren 60 ml CH_2Cl_2 und beim Stehenlassen über Nacht klar bleibt (nur minimale Trübung von ZnO).

t-Butylmethylether:

1.0 g ZnCl_2 ist in 1.67 g (18.9 mmol) t-Butylmethylether bei Raumtemperatur nicht löslich. Verdünnt man das länger geschüttelte Gemisch des Ethers und ZnCl_2 bei -78°C mit 20 ml CH_2Cl_2 , so bleibt auch unter Rühren der größte Teil des ZnCl_2 ungelöst zurück. Wärmt man die abdekantierte Flüssigkeit auf Raumtemperatur auf, so bil-

det sich an der Kolbenwand ein weißer Niederschlag, woraus geschlossen werden darf, daß bei -78°C doch etwas ZnCl_2 in Lösung vorlag.

Anisol:

In 2.04 g (18.9 mmol) Anisol ist 1.0 g ZnCl_2 auch nach 24 stündigem Schütteln und bei -78°C unlöslich.

Tetrahydropyran:

Bei Raumtemperatur löst sich 1.0 g ZnCl_2 in 1.63 g (18.9 mmol) Tetrahydropyran unvollständig. Erwärmt man die Mischung für 5 - 10 min auf ca. 40°C , so erhält man eine fast klare Lösung, die beim Wiederabkühlen auf RT sofort erstarrt. Dieses feste Addukt löst sich unter Schütteln bei -78°C in 80 ml CH_2Cl_2 .

Di-n-butylether:

Schüttelt man 1 g ZnCl_2 und 2.46 g (18.9 mmol) Di-n-butylether so erhält man nach ca. 3 Tagen einen homogenen Brei. Nachwägen ergab, daß kein Lösungsmittel verdunstet war und es sich somit um den Additionskomplex handeln mußte, der jedoch in der Kälte beim Lösungsversuch mit Methylenchlorid wieder zerfiel und das ZnCl_2 ungelöst am Boden liegen blieb.

Dioxan:

In 1.66 g (18.9 mmol) Dioxan ist 1.0 g ZnCl_2 auch nach 7 tägigem Schütteln nicht löslich. Auf eine Reaktion mit dem Lösungsmittel deutete die schwach bräunliche Verfärbung des Ethers. In der Kälte ist das Gemisch ebenfalls nicht löslich.

4.2.2. Additionsversuche

Dioxan, Di-n-butylether und Anisol wurden wegen ihres geringen Lösungsvermögens für ZnCl_2 nicht weiter untersucht. Ebenso brauchten DMSO und Pyridin nicht berücksichtigt zu werden, da selbst bei RT auf das System Benzhydrylchlorid und 2-Methyl-1-penten keine katalytische Wirkung festzustellen war. Man bringt in der in Abschnitt 4.2.1. beschriebenen Weise 1.0 g (7.34 mmol) ZnCl_2 in 18.9 mmol Essigester, Aceton, THF bzw. Tetrahydropyran unter Stickstoff in Lösung, gibt 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Olefinlösung ($\hat{=}$ 2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten) und 33 ml abs. Methylenchlorid zu und startet die Reaktion bei -70°C mit 0.5 g (2.5 mmol) Benzhydrylchlorid. Die ermittelten Konstanten zeigt Tabelle 27.

	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^2$	$D / 10^2$	R
Diethylether	8	$1.022 \cdot 10^{-3}$	$1.022 \cdot 10^{-3}$	678	86	0.594	3.5	0.9988
Essigester (ungetrocknet)	4	$2.986 \cdot 10^{-4}$	$2.986 \cdot 10^{-4}$	2322	66	0.012	0.78	0.9999
Essigester	9	$3.621 \cdot 10^{-4}$	$3.621 \cdot 10^{-4}$	1914	82	0.473	2.60	0.9991
Aceton	5	$2.494 \cdot 10^{-5}$	$2.494 \cdot 10^{-5}$	27798	30	0.028	0.98	0.9978
THF	3	$1.169 \cdot 10^{-6}$	$1.169 \cdot 10^{-6}$	593076	15	0.006	0.75	0.9938
Tetrahydropyran (Anfang)	2	$4.750 \cdot 10^{-6}$	$4.750 \cdot 10^{-6}$	145926	6	nur zwei Meßpunkte		
Tetrahydropyran (Fortschritt)	2	$3.889 \cdot 10^{-7}$	$3.889 \cdot 10^{-7}$	1782379				

Tabelle 27 Ergebnisse zu Meßreihe 4.2.2.

4.2.3. Weitere LEWIS-Säuren

a) TiCl₄

Setzt man 2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten und 0.5 g (2.5 mmol) Benzhydrylchlorid mit 7.34 mmol TiCl₄ bei -78°C um, so zeigt die HPLC-Auswertung neben dem erwarteten linearen Additionsprodukt mindestens zwei weitere Produkte, eines mit kürzerer Retentionszeit (vermutlich das Indan) und eines mit längerer Retentionszeit. Nicht ganz sicher läßt sich entscheiden, ob an der Lösungsmittelfront ein weiteres Produkt mitläuft (möglicherweise das Eliminierungsprodukt). Man verringert die TiCl₄-Menge auf 1.84 mmol und die Olefin-Menge auf 12.5 mmol. Der folgende Versuch wird dann bei -70°C im Kryomaten durchgeführt und mit 0.25 g Benzhydrylchlorid gestartet. Die Geschwindigkeitskonstante wird aus der Eduktabnahme ermittelt, da offensichtlich das lineare Additionsprodukt, das nach einer Eichkurve 35 % nicht überschreitet, weiterreagiert.

TiCl ₄ /mmol	Olefin /mmol	Ph ₂ CHCl /mmol	n	k _{obs} / s ⁻¹	t _{1/2} / s	%	S / 10 ⁻²	D / 10 ⁻²	R
1.84	12.5	1.25	11	1.368 · 10 ⁻³	507	90	1.89	4.58	0.9979

b) SnCl₄

Setzt man 2.47 mmol Ph₂CHCl mit 24.9 mmol 2-Methyl-1-penten bei -78°C in Gegenwart von 7.34 mmol SnCl₄ um, so liegt bereits nach einer Reaktionszeit von 1' ausschließlich das lineare Additionsprodukt 114 vor. Auch bei der Reduzierung der Katalysatormenge auf 3.67 mmol bzw. 1.83 mmol ($\hat{=}$ 52.0 · 10⁻³ mol/l bzw. 26.0 · 10⁻³ mol/l) zeigt das HPLC-Chromatogramm nach 1' Reaktionszeit kein Edukt mehr.

Man reduziert, um eine Kinetik messen zu können, die SnCl_4 -Konzentration um das 20 bis 70 - fache und erniedrigt die Olefin-Menge auf 21 mg.

Versuchsreihe A

Man wiegt 26, 51 bzw. 69 mg SnCl_4 in der Glove-Box in einen Reaktionskolben und füllt mit 69 ml absolutem CH_2Cl_2 auf. 2 ml der üblichen Olefinlösung (Kap. E.II.2.3.) werden auf 100 ml mit abs. CH_2Cl_2 verdünnt und davon 10 ml ($\hat{=}$ 21.0 mg (0.25 mmol) 2-Methyl-1-penten) in der Kälte zur Reaktionsmischung gegeben. Nach Zugabe von 0.25 ml Standard-Lösung startet man die Reaktion mit 5 - 7 mg (0.025 - 0.035 mmol) Ph_2CHCl in 30 Tropfen CH_2Cl_2 .

Versuchsreihe B

Im Unterschied zur obigen Reihe wurde hier eine Maßlösung von 500 mg SnCl_4 in 100 ml absolutem CH_2Cl_2 hergestellt (Glove-Box) und davon 5, 10 bzw. 15 ml bei -78°C zu einer Lösung von 21.0 mg (0.25 mmol) 2-Methyl-1-penten in 10 ml abs. CH_2Cl_2 und 0.25 ml Standard-Lösung pipettiert. Nach Zugabe von 64.5, 59.5 bzw. 54.5 ml abs. CH_2Cl_2 startet man die Reaktion mit 5 - 7 mg (0.025 - 0.035 mmol) Ph_2CHCl .

Die Ergebnisse beider Meßreihen sind in Tabelle 28 zusammengefaßt:

V	SnCl_4 / mmol	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
A1	0.100	5	$0.768 \cdot 10^{-2}$	90	90	0.84	0.53	0.9980
A2	0.196	3	$2.462 \cdot 10^{-2}$	28	99	0.00	0.01	0.9999
A3	0.265	4	$3.091 \cdot 10^{-2}$	22	98	3.73	1.36	0.9965
B1	0.096	5	$1.202 \cdot 10^{-2}$	58	98	1.26	0.65	0.9989
B2	0.192	4	$3.553 \cdot 10^{-2}$	20	100	7.13	1.89	0.9965
B3	0.288	5	$4.661 \cdot 10^{-2}$	15	99	0.09	1.72	0.9999

Tabelle 28 Ergebnisse der Versuchsreihen A und B

c) GeCl_4

Setzt man 2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten bei -78°C mit 0.50 g (2.5 mmol) Ph_2CHCl unter der Katalyse von 1.57 g (7.34 mmol) GeCl_4 , das in 80 ml Methylenchlorid gelöst ist, um, so zeigt die HPLC auch nach einer Reaktionszeit von 48 h kein Produkt. Wärmt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur auf und zieht nach 1 h und 24 h eine Probe, so findet man wiederum nur Benzhydrylchlorid.

d) GaCl_3

Setzt man 1.29 g (7.34 mmol) GaCl_3 mit 2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten und 0.5 g (2.5 mmol) Ph_2CHCl in 80 ml CH_2Cl_2 bei -78°C um, so zeigt die HPLC nach 10' lediglich ein kompliziertes Produktgemisch. Aufgrund dieses Gemisches erschien die Verwendung von GaCl_3 zu einer kinetischen Vermessung wenig geeignet.

e) BCl_3

Zu einer Mischung von 10 ml Olefinlösung (1.05 g (12.5 mmol) 2-Methyl-1-penten) und 12.5 ml Standard-Lösung gibt man bei -78°C entsprechende Mengen einer 1 M BCl_3 -Lösung in Dichlormethan (Tabelle 29) und füllt auf 80 ml mit abs. CH_2Cl_2 auf. Gestartet wird die Reaktion mit 250 mg (1.25 mmol) Benzhydrylchlorid bei -70°C .

V	BCl_3 /mmol	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-3}$	$D / 10^{-2}$	R
1	0.15	7	$3.131 \cdot 10^{-3}$	$2.319 \cdot 10^{-3}$	221	93	5.64	3.36	0.9993
2	0.73	3	$1.444 \cdot 10^{-2}$	$1.070 \cdot 10^{-2}$	48	93	1.16	3.41	0.9997
3	2.10	5	$5.423 \cdot 10^{-2}$	$4.017 \cdot 10^{-2}$	13	98	5.31	4.21	0.9996
4	3.67	3	$9.040 \cdot 10^{-2}$	$6.696 \cdot 10^{-2}$	8	98	1.00	3.17	0.9999

Tabelle 29 Variation der Bortrichlorid-Menge

4.3. Versuchsreihen zur Bestimmung der Reaktionsordnung der Addition von Benzhydrylchlorid an Alkene

4.3.1. Additionen an 2-Methyl-1-penten

4.3.1.1. Variation des 2-Methyl-1-pentenüberschusses

Bei einer gleichbleibenden Anfangskonzentration der Unterschlußkomponente Ph_2CHCl (35 mmol/l) wurde die Konzentration des Olefins im Bereich von 71 - 707 mmol/l variiert. Als Katalysatorsystem wird

Zinkchlorid-Etherat gewählt mit einem Molverhältnis $[\text{Et}_2\text{O}]:[\text{ZnCl}_2]=2.57$.

In das Reaktionsgefäß werden 25 ml der üblichen Standard-Lösung, 20 ml Katalysatorlösung (1.00 g = 7.34 mmol ZnCl_2 , 1.4 g $\hat{=}$ 18.9 mmol Ether) und 34 ml einer Lösung der in der Tabelle 30 angegebenen 2-Methyl-1-penten-Menge (88) in CH_2Cl_2 pipettiert. Nach Zusatz von 500 mg (2.47 mmol) Ph_2CHCl (14) in 2 ml CH_2Cl_2 beginnt man, die Abnahme des Benzhydrylchlorids zu verfolgen.

V	88 / mmol	88/14	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-3}$	$D / 10^{-2}$	R
1	4.99	2.02	5	$4.020 \cdot 10^{-4}$	$4.020 \cdot 10^{-4}$	1724	38	0.71	1.54	0.9962
2	9.98	4.05	8	$6.437 \cdot 10^{-4}$	$6.437 \cdot 10^{-4}$	1077	71	2.51	2.05	0.9988
3	14.97	6.07	8	$8.487 \cdot 10^{-4}$	$8.487 \cdot 10^{-4}$	817	80	2.20	1.91	0.9994
4	24.95	10.12	8	$1.126 \cdot 10^{-3}$	$1.126 \cdot 10^{-3}$	616	88	4.88	2.85	0.9992
5	37.43	15.17	9	$1.390 \cdot 10^{-3}$	$1.390 \cdot 10^{-3}$	499	89	0.69	0.99	0.9999
6	49.91	20.23	10	$1.475 \cdot 10^{-3}$	$1.475 \cdot 10^{-3}$	470	93	3.07	1.96	0.9997

Tabelle 30 Variation von 2-Methyl-1-penten (88)

4.3.1.2. Variation des Benzhydrylchloridüberschusses

Man verdünnt entsprechende Mengen Benzhydrylchlorid (14) (Tabelle 30) mit abs. Methylenchlorid auf 25 ml, pipettiert bei -78°C 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Katalysatorlösung (1.00 g = 7.34 mmol ZnCl_2 , 1.40 g = 19.9 mmol Ether) und 10 ml abs. Methylenchlorid zu und startet die Reaktion bei -70°C mit 210 mg (2.49 mmol) 2-Me-

thyl-1-penten (88) in 1 ml CH_2Cl_2 . Nach Auswertung der Meßreihen nach der Produktzunahme erhält man die in Tabelle 31 zusammengefaßten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} .

V	<u>14</u> / mmol	<u>14/88</u>	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1	12.33	4.94	8	$7.910 \cdot 10^{-4}$	$9.290 \cdot 10^{-4}$	877	78	0.37	2.48	0.9988
2	24.67	9.89	8	$2.183 \cdot 10^{-3}$	$2.564 \cdot 10^{-3}$	318	91	0.57	3.09	0.9992
3	37.00	14.83	8	$2.769 \cdot 10^{-3}$	$3.252 \cdot 10^{-3}$	250	89	0.81	3.68	0.9988
4	49.34	19.77	11	$3.108 \cdot 10^{-3}$	$3.651 \cdot 10^{-3}$	223	93	0.60	2.59	0.9994

Tabelle 31 Variation von Benzhydrylchlorid (14)

Gegenüber der Meßreihe 4.3.1.1. wurde eine neue Charge ZnCl_2 verwendet und eine Kontrollmessung ergab eine um den Faktor 1.175 zu niedrige Geschwindigkeitskonstante k_{obs} . Die Werte k'_{obs} sind entsprechend korrigiert.

4.3.2. Additionen an weitere Alkene

4.3.2.1. Bestimmung der Additionsgeschwindigkeiten bei 10-fachem Alkylhalogenidüberschuß

a) Maßlösungen

Zur Herstellung der Standard-Lösung wiegt man 270 mg Nitrobenzol in einen 250 ml Meßkolben ein und füllt bis zur Eichmarke mit abs. CH_2Cl_2 auf. Die Olefinlösung enthält 125 mmol des jeweils verwendeten Olefins in 100 ml abs. CH_2Cl_2 . Für die Katalysatorlösung wiegt

man unter Stickstoff 25.0 g (184 mmol) ZnCl_2 und 30.0 g (405 mmol) abs. Ether ein und füllt nach dem Lösen des Zinkchlorids auf 250 ml mit abs. CH_2Cl_2 auf.

b) Vorversuch zur Reproduzierbarkeit

Zu 25 ml Standard-Lösung, 25 ml abs. CH_2Cl_2 und 20 ml Olefinlösung (2.6 g (25 mmol) Styrol) pipettiert man bei -78°C 10 ml Katalysatorlösung (1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 , 1.20 g (16.2 mmol) Ether) und verfolgt nach Zugabe von 0.50 g (2.5 mmol) Ph_2CHCl bei -70°C die Benzhydrylchloridabnahme. Die Messung wird wiederholt und sowohl nach Produkt als auch nach Edukt ausgewertet (Tabelle 32)

V	Styrol / mmol	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1 ^a)	25.0	9	$1.901 \cdot 10^{-3}$	365	98	1.48	4.60	0.9994
2 ^a)	25.0	9	$1.928 \cdot 10^{-3}$	359	98	3.31	6.87	0.9988
1 ^b)	25.0	8	$1.721 \cdot 10^{-3}$	403	96	2.14	5.98	0.9985
2 ^b)	25.0	9	$1.797 \cdot 10^{-3}$	386	98	7.21	1.01	0.9967

Tabelle 32 a) Auswertung nach Eduktabnahme

b) Auswertung nach Produktzunahme

c) Additionsgeschwindigkeiten

Zu 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Olefinlösung (25 mmol Olefin) und 25 ml abs. CH_2Cl_2 pipettiert man bei -78°C 10 ml Katalysatorlösung (1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 , 1.20 g (16.2 mmol) Ether) und ver-

folgt nach Zugabe von 0.50 g (2.5 mmol) Ph_2CHCl bei -70°C die Eduktabnahme. Jedes Olefin wurde zweimal vermessen.

Olefin	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
	4	$8.067 \cdot 10^{-3}$	86	80	0.15	2.72	0.9993
	5	$7.456 \cdot 10^{-3}$	93	77	0.05	1.34	0.9997
	4	$6.378 \cdot 10^{-3}$	109	65	0.54	3.42	0.9992
	5	$6.097 \cdot 10^{-3}$	114	60	0.89	1.73	0.9995
	6	$2.883 \cdot 10^{-3}$	240	97	11.87	17.23	0.9909
	7	$2.924 \cdot 10^{-3}$	237	97	1.42	5.32	0.9991
	9	$2.439 \cdot 10^{-3}$	284	96	0.87	3.53	0.9995
	9	$2.435 \cdot 10^{-3}$	285	96	0.50	2.66	0.9997
	5	$1.627 \cdot 10^{-3}$	426	22	0.02	0.81	0.9959
	4	$1.635 \cdot 10^{-3}$	424	79	0.07	1.80	0.9996
	4	$1.726 \cdot 10^{-3}$	402	81	0.12	2.47	0.9993
	5	$2.734 \cdot 10^{-4}$	2539	96	2.41	8.96	0.9972
	6	$2.706 \cdot 10^{-4}$	2562	98	0.35	2.94	0.9998

Tabelle 33 Additionsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Olefine

d) Temperatureinfluß auf das Geschwindigkeitsverhältnis

In der gleichen Weise wie unter c) beschrieben, setzt man 25 mmol 2-Methyl-1-penten bzw. Norbornen mit 2.5 mmol Benzhydrylchlorid bei -78°C um. Dabei erhält man folgende Geschwindigkeitskonstanten:

Olefin	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
	10	$6.743 \cdot 10^{-4}$	1028	98	6.23	2.79	0.9997
	6	$8.831 \cdot 10^{-5}$	7849	88	1.41	1.88	0.9997

Tabelle 34 Additionsgeschwindigkeiten bei -78°C

4.3.2.2. Variation des Olefin-Überschusses

Da für die Versuchsreihen verschiedene Chargen ZnCl_2 verwendet wurden, waren teilweise Korrekturen der Konstanten k_{obs} notwendig. k'_{obs} der unterschiedlichen Meßreihen kann direkt miteinander verglichen werden.

a) 2-Methyl-2-buten

Bei einer gleichbleibenden Anfangskonzentration der Unterschlußkomponente Ph_2CHCl (14) (35 mmol/l) wurde die Konzentration des 2-Methyl-2-buten (89) von 175 mmol - 700 mmol/l variiert. Man gibt in einen Reaktionskolben 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Katalysatorlösung (1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 , 1.40 g (18.9 mmol) Ether) und 34 ml einer Lösung, die entsprechende Mengen (Tabelle 35) 2-Methyl-2-buten (89) in abs. Methylenchlorid enthält. Nach Zusatz von 500 mg (2.47 mmol) 14 in 1 ml CH_2Cl_2 bei -70°C beginnt man, die Abnahme des Benzhydrylchlorids zu verfolgen.

v	$\frac{89}{\text{mmol}}$	$\frac{89}{14}$	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^2$	$D / 10^{-2}$	R
1	12.5	5.08	8	$2.947 \cdot 10^{-3}$	$2.947 \cdot 10^{-3}$	235	97	1.51	5.01	0.9991
2	25.0	10.13	7	$4.301 \cdot 10^{-3}$	$4.301 \cdot 10^{-3}$	161	84	0.31	2.49	0.9992
3	37.5	15.20	9	$4.604 \cdot 10^{-3}$	$4.609 \cdot 10^{-3}$	150	92	0.43	2.49	0.9995
4	50.0	20.27	9	$5.046 \cdot 10^{-3}$	$5.046 \cdot 10^{-3}$	135	93	0.50	2.68	0.9995

Tabelle 35 Variation des 2-Methyl-2-buten (89)

b) Norbornen

In einen 100 ml Kolben gibt man 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Katalysator (1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 , 1.40 g (18.9 mmol) Ether) und bei -78°C eine Lösung von entsprechenden Mengen Norbornen (120) (Tabelle 36) in 34 ml abs. CH_2Cl_2 . Bei -70°C wird die Reaktion mit 500 mg (2.47 mmol) 14 in 1 ml CH_2Cl_2 gestartet und die Eduktabnahme verfolgt.

v	$\frac{120}{\text{mmol}}$	$\frac{120}{14}$	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^2$	$D / 10^2$	R
1	12.50	5.08	11	$0.796 \cdot 10^{-4}$	$0.935 \cdot 10^{-4}$	8705	93	0.98	3.30	0.9992
2	25.00	10.13	10	$1.566 \cdot 10^{-4}$	$1.839 \cdot 10^{-4}$	4427	90	0.69	2.94	0.9992
3	37.50	15.20	12	$2.049 \cdot 10^{-4}$	$2.407 \cdot 10^{-4}$	3383	95	3.09	5.56	0.9982
4	50.00	20.27	9	$2.682 \cdot 10^{-4}$	$3.150 \cdot 10^{-4}$	2584	94	1.28	4.27	0.9990
5 ^{a)}	24.96	10.12	11	$9.583 \cdot 10^{-4}$	$1.126 \cdot 10^{-3}$	723	85	0.44	2.21	0.9993

Tabelle 36 Variation von Norbornen (120)

a) Kontrollmessung mit 2-Methyl-1-penten, Korrekturfaktor für k_{obs} ist 1.175 gegenüber 2-Methyl-1-penten (Tab. 30)

c) 2-Cyclopropyl-propen

Man wiegt entsprechende Mengen 2-Cyclopropyl-propen (119) (Tabelle 37) in einen 25 ml Meßkolben, füllt bis zur Eichmarke mit abs. CH_2Cl_2 auf und gibt diese Mischung bei -78°C zu 25 ml Standard-Lösung, 20 ml Katalysatorlösung (1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 , 1.40 g (18.9 mmol) Ether) und spült mit 10 ml abs. CH_2Cl_2 nach. Bei -70°C wird die Reaktion mit 500 mg (2.47 mmol) Benzhydrylchlorid 14 gestartet.

V	<u>119</u> /mmol	<u>119/14</u>	n	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$	%	$S / 10^{-2}$	$D / 10^{-2}$	R
1	12.50	5.3	2	$2.149 \cdot 10^{-3}$	$2.567 \cdot 10^{-3}$	323	40	Anfangssteigung ausgewertet		
2	25.00	10.6	7	$3.501 \cdot 10^{-3}$	$4.182 \cdot 10^{-3}$	198	52	2.50	2.23	0.9960
3	35.75	15.1	4	$4.172 \cdot 10^{-3}$	$4.984 \cdot 10^{-3}$	166	58	0.47	1.53	0.9970
4	50.00	21.1	3	$5.290 \cdot 10^{-3}$	$6.319 \cdot 10^{-3}$	131	38	0.00	0.07	0.9999
5 ^{a)}	24.96	10.1	11	$0.942 \cdot 10^{-3}$	$1.126 \cdot 10^{-3}$	736	87	8.16	3.01	0.9989

Tabelle 37 Variation von Cyclopropylpropen (119)

a) Kontrollmessung mit 2-Methyl-1-penten,

Korrekturfaktor für k_{obs} ist 1.195 (vgl. Tab. 30)

4.4. Temperaturabhängigkeit der Additionsreaktion Ph_2CHCl an 2-Methyl-1-penten

Zur Bestimmung der thermodynamischen Größen $\Delta H^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ des Systems Benzhydrylchlorid / 2-Methyl-1-penten wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion im Bereich von -40 bis -80°C im

Abstand von 10°C vermessen. Um über diesen Bereich mit ein und demselben Katalysatorsystem auszukommen, wurde das System [Ether] / $[\text{ZnCl}_2] = 2.96$ gewählt. Die erwartete Halbwertszeit lag hiermit bei -70°C bei ~23', so daß beim Messen bei höherer oder niedrigerer Temperatur genug Spielraum zur Verfügung stand. In den Reaktionskolben pipettiert man 20 ml Katalysatorlösung (1.00 g (7.34 mmol) ZnCl_2 , 1.61 g (21.7 mmol) Ether), 25 ml Standard-Lösung, 15 ml abs. Methylenchlorid und bei -78°C 20 ml Olefinlösung (2.1 g (25 mmol) 2-Methyl-1-penten. Die Reaktion wird bei entsprechenden Temperaturen (Tabelle 38) mit 500 mg (2.47 mmol) Benzhydrylchlorid gestartet und die Eduktabnahme kinetisch verfolgt.

T / °C	T / K	1/T / K ⁻¹	k' / s ⁻¹	t _{1/2} / s	n	%	ln k' / s ⁻¹	S / 10 ⁻²	D / 10 ⁻²	R
-40.0	233.15	4.289 · 10 ⁻³	2.352 · 10 ⁻²	44	4	98	-3.750	0.95	6.88	0.9989
-40.0	233.15	4.289 · 10 ⁻³	1.862 · 10 ⁻²	56	3	98	-3.984	0.26	5.12	0.9996
-49.7	223.45	4.475 · 10 ⁻³	5.675 · 10 ⁻³	184	6	98	-5.172	0.31	2.81	0.9998
-60.5	212.65	4.703 · 10 ⁻³	1.521 · 10 ⁻³	456	10	93	-6.488	1.19	3.85	0.9990
-70.0	203.15	4.922 · 10 ⁻³	5.260 · 10 ⁻⁴	1318	10	90	-7.550	1.64	4.52	0.9984
-70.0	203.15	4.922 · 10 ⁻³	5.107 · 10 ⁻⁴	1357	6	78	-7.580	0.44	3.33	0.9984
-80.0	193.15	5.177 · 10 ⁻³	8.390 · 10 ⁻⁵	8261	11	89	-9.386	0.55	2.47	0.9994
-80.0	193.15	5.177 · 10 ⁻³	8.895 · 10 ⁻⁵	7792	7	78	-9.327	1.10	4.68	0.9959

Tabelle 38 Temperaturabhängigkeit der Konstanten k' / s⁻¹

F. Zusammenfassung

1) Es wurden LEWIS-Säure-katalysierte Additionsreaktionen von Alkylhalogeniden an ungesättigte Kohlenwasserstoffe untersucht. Dabei sind die 1:1-Produkte im allgemeinen dann zugänglich, wenn die Edukte schneller dissoziieren als die korrespondierenden Produkte; andernfalls findet Polymerisation der Olefine statt. Für Reaktionsbedingungen, unter denen die Edukt- und Produktchloride hauptsächlich undissoziiert vorliegen, können Solvolyskonstanten von Modellverbindungen verwendet werden, um Vorausagen über die Produktbildung dieser Additionsreaktionen zu machen. Diese Regel gilt nicht mehr, wenn im Additionsschritt starke sterische Spannungen aufgebaut werden.

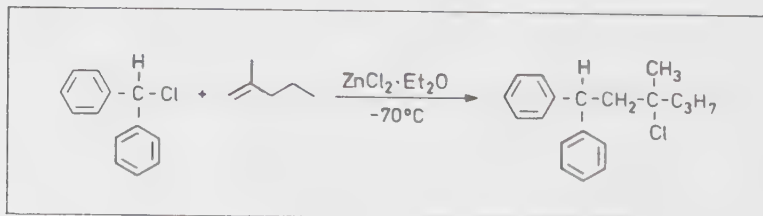
Alken RCI							
	19	20	21	22	23	24	25
$(CH_3)_2CHCl$ 6	—	—	—	(—)	—	(—)	(—)
$(CH_3)_3CCl$ 9	41%	35%	—	—	—	(—)	(—)
$\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \\ Ph-CH-Cl \end{smallmatrix}$ 10	52%	50%	71%	72%	—	—	(—)
$(CH_3)_2C=CH-CH_2Cl$ 11	32% ⁵¹	27% ⁵²	65% ⁵¹	75% ⁵¹	10% ⁵³	— ⁵¹	— ⁵¹
$Ph-C\equiv C-C(CH_3)_2Cl$ 12	67% ⁵⁴	46% ⁵⁵	93% ⁵⁶	91% ²³	67% ⁵⁸	— ²³	— ²³
$Ph-Cl(CH_3)_2Cl$ 13	58%	65%	71%	71%	64%	58%	—
Ph_2CHCl 14	92%	85%	97%	88%	82%	75%	—
CH_3O-CH_2Cl 15	47%	70%	60%	75%	64%	37%	—
$\begin{smallmatrix} Ph \\ \\ CH_3O-CH-Cl \end{smallmatrix}$ 16	78%	65%	90%	57%	52%	84%	68%

Tabelle 4 Ausbeuten an 1:1-Produkten der LEWIS-Säure-katalysierten Additionsreaktionen von Alkylhalogeniden an Alkene (Vorhersagen in Klammern).

2) Die durch Addition von α -Phenylalkylhalogeniden an einfache Alkene dargestellten acyclischen 1:1-Produkte lassen sich beim Erwärmen in Gegenwart von LEWIS-Säuren in Indane überführen. Nach diesem Verfahren war es uns möglich, auf einfache Weise einige für die Riechstoffsynthese wichtige Indane vom Moschus-Typ darzustellen, die nach patentierten Verfahren bisher nur in Gemischen zugänglich waren.

3) Durch Addition von α -Arylalkylhalogeniden an 1,3-Diene erhält man E-konfigurierte 1,4-Additionsprodukte. Die wenig reaktiven Butadien-Additionsprodukte können mit stärkeren LEWIS-Säuren wie SnCl_4 zu Vinylindanen cyclisiert werden. Vermutlich läuft diese Reaktion nicht über ein freies Allylkation sondern indem die Chlorid-Abspaltung durch den Arylring anchimer unterstützt wird. Die Bildung von Benzocycloheptenen beobachtet man beim Behandeln der 1,4-Addukte an Isopren mit LEWIS-Säure bei 0°C . Diese Cyclisierung kann nur nach vorausgegangener Isomerisierung zu den 1,2-Addukten erfolgen.

4) Eine kinetische Untersuchung des Katalysatorsystems Zinkchlorid-Etherat in Dichlormethan zeigte, daß die Katalysator-Konzentration bei einem konstanten Molverhältnis $\text{Et}_2\text{O} / \text{ZnCl}_2 > 2$ in die Geschwindigkeitsgleichung der Alkylierungsreaktion:



in nullter Ordnung eingeht. Dagegen überstreichen wir bei Variation des Molverhältnisses $\text{Et}_2\text{O} / \text{ZnCl}_2$ um den Faktor 14 einen Geschwindigkeitsbereich von mehr als 4 Zehnerpotenzen. Es ist uns somit möglich, die Katalysatoraktivität durch Veränderung der Ether-Konzentration über einen weiten Bereich zu variieren. Auch durch Änderung des zum Zinkchlorid hinzugefügten Donor-Solvens können wir die Aktivität des Katalysator-Systems erheblich beeinflussen. Wir fanden folgende Aktivitätsreihe:

Ether > Essigester > Aceton » THF $\approx$ Tetrahydropyran » Pyridin, DMSO

5) Zinkchlorid-Etherat in Dichlormethan wirkt bei der aliphatischen FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung als relativ starke LEWIS-Säure. Der aktivste ZnCl_2 - Et_2O -Katalysator, den wir fanden, ist nur etwa viermal weniger aktiv als Bortrichlorid und etwa sechsmal aktiver als das im allgemeinen als reaktiv eingestufte Titan-IV-chlorid.

6) Eine kinetische Analyse der LEWIS-Säure-katalysierten aliphatischen Additionsreaktion zeigt uns, daß bei hohen Verdünnungen sowohl das Alkylhalogenid als auch das Alken in erster Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen. Bei höheren Konzentrationen wird die Geschwindigkeitsgleichung komplizierter. Bei Erhöhung der Diphenylmethylchlorid-Konzentration über 180 mmol/l oder der Alken-Konzentration über 200 mmol/l findet man kein der Konzentration proportionales Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit mehr, sondern es tritt eine asymptotische Annäherung der Reaktionsgeschwindigkeit an einen Endwert ein.

G. Literaturverzeichnis

- 1) G. A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Wiley-Interscience: New York, 1963.
- 2) G. A. Olah, "Friedel-Crafts Chemistry", Wiley-Interscience: New York, 1973.
- 3) a) L. Schmerling, in Lit. 1, Vol. II, Kap. 26.
b) J. Mathieu und J. Weill-Raynal, "Formation of C-C Bonds", Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1973 - 1979, Vol. I - III.
- 4) J. P. Kennedy und E. Maréchal, "Carbocationic Polymerization", Wiley-Interscience: New York, 1982, S. 82 - 158.
- 5) J. Böseken und H. J. Prins, Versl. Akad. Wetenschappen (Amsterdam) 1910, 19, 776.
- 6) L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 67, 1152 (1945).
- 7) V. A. Miller, J. Am. Chem. Soc. 69, 1764 (1947).
- 8) L. Schmerling und E. E. Meisinger, J. Am. Chem. Soc. 75, 6217 (1953).
- 9) Lit. 1, Vol. II, Teil 2, S. 767.
- 10) G. F. Garbers, J. A. Steenkamp und H. E. Visagie, Tetrahedron Lett. 43 (1975) 3753; H. E. du Preez, C. F. Garbers und J. A. Steenkamp, S. Afr. J. Chem. 33 (1) (1980) 21.
- 11) S. V. Borodaev und S. M. Luk'yanov, Zh. Org. Khim. 19 (1983) 1780.
- 12) C. D. Nenitzescu und A. T. Balaban, "Aliphatic Acylation", in Lit. 1, Vol. 3, S. 1033.
- 13) T. Shono, J. Nishiguchi, M. Sasaki, H. Ikeda und M. Kurita, J. Org. Chem. 1983, 48, 2503.
- 14) M. Müller-Cunradi und K. Pieroh, US - Pat. 2165 962 (1939); Chem. Abstr. 33 (1939), 8210.

- 15) F. Effenberger, Angew. Chem. 81 (1969) 374; L. S. Povarov, Russ. Chem. Rev. 1965, 639.
- 16) O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 39 (1956) 249.
- 17) T. Mukaiyama, Angew. Chem. 89 (1977) 858; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 817.
- 18) M. T. Reetz, Angew. Chem. 94 (1982) 97.
- 19) M. T. Reetz, P. Waltz, F. Hübner, S. H. Hüttenhain, H. Heimbach und K. Schwellnus, Chem. Ber. 117 (1984) 322.
- 20) M. T. Reetz, M. Sauerwald und P. Walz, Tetrahedron Lett. 1981, 1101.
- 21) H. Sakurai, A. Shirahata und A. Hosomi, Angew. Chem. 91 (1979) 178.
- 22) H. Klein und H. Mayr, Angew. Chem. 93 (1981) 1069.
- 23) H. Mayr, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 1980.
- 24) H. Mayr, Angew. Chem. 93, 202 (1981).
- 25) K. A. Cooper und E. D. Hughes, J. Chem. Soc. 1937, 1183.
- 26) E. Grunwald und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 846.
- 27) A. Streitwieser, jr., "Solvolytic Displacement Reactions", McGraw-Hill: New York 1962, p. 78.
- 28) A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 2770.
- 29) V. J. Shiner, jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr und G. Lamaty, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 418.
- 30) T. W. Bentley, University College of Swansea, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 31) H. C. Brown und M. - H. Rei, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5008.
- 32) T. C. Jones und E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 4863.

- 33) Lit. 28, S. 77.
- 34) H. Mayr, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1961, 20, 184.
- 35) J. E. Leffler und E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", Wiley: New York, 1963; pp 156, 163.
- 36) W. Striepe, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1981.
- 37) N. P. Volynskii und L. P. Sheherbakova, Jzv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1979, 1077; Chem. Abstr. 1979, 91, 56773.
- 38) F. Straus und W. Thiel, Justus Liebigs Ann. Chem. 1936, 525, 151.
- 39) S. Mamedov und D. N. Khydyrov, Zh. Obshch. Khim. 1961, 31, 3905; Chem. Abstr. 1962, 57, 11073b.
- 40) A. N. Pudovik und N. Altunina, Zh. Obshch. Khim. 1956, 26, 1635; Chem. Abstr. 1957, 51, 1834i.
- 41) T. Sato, H. Kise, M. Seno und T. Asohara, J. Jpn. Oil Chem. Soc. 1975, 24, 607.
- 42) S. A. Vartanyan und F. V. Dangyan, Armyansk. Khim. Zh. 1966, 19, 286; Chem. Abstr. 1966, 65, 12128c.
- 43) S. A. Vartanyan und Sh. A. Gevorkyan, Jzv. Akad. Nauk Arm. SSR, Khim. Nauki 1961, 14, 133; Chem. Abstr. 1962, 56, 9942f.
- 44) A. A. Petrov und K. V. Leets, Zh. Obshch. Khim. 1956, 26, 1113; Chem. Abstr. 1956, 50, 11936d.
- 45) L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 6217.
- 46) Z. N. Kolyaskina und A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. 1961, 32, 1089; Chem. Abstr. 1963, 58, 1335g.
- 47) G. A. Olah, S. J. Kuhn und D. G. Barnes, U.S. Patent 2996556, 1961.
- 48) G. A. Olah, S. J. Kuhn und D. G. Barnes, J. Org. Chem. 1964, 29, 2685.

- 49) F. Marcuzzi, G. Melloni und G. Modena, J. Org. Chem. 1979, 44, 3022.
- 50) H. G. Richey, jr., R. K. Lustgarten und J. M. Richey, J. Org. Chem. 33, 4543 (1968).
- 51) H. Klein, A. Erbe und H. Mayr, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 21, 82; Angew. Chem. Suppl. 1982, 105.
- 52) H. Klein und H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 53) K. V. Lééts, A. K. Shumeiko, A. A. Rozenoer, N. V. Kudryasheva und A. J. Pilyavskaya, Zh. Obshch. Khim. 1957, 27, 1510; Chem. Abstr. 1958, 52, 3733.
- 54) E. Bäuml und H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 55) a) H. Mayr und H. Klein, J. Org. Chem. 1981, 46, 4097.
b) H. Mayr und H. Klein, Chem. Ber. 1982, 115, 3528.
- 56) H. Mayr, B. Seitz und I. K. Halberstadt-Kausch, J. Org. Chem. 1981, 46, 1041.
- 57) E. Bäuml, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1984.
- 58) H. Klein, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1982, und dort weiterführende Literatur.
- 59) M. S. Carpenter, Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc. 23, 1 (1955).
- 60) Phantolid: U.S. Patents: 2752404, 2759022 und 2851501;
Tonalide: British Patents: 756129 und 756130.
- 61) S. H. Weber und E. H. Polak, Rec. Trav. Chim. 74, 1179 (1955).
- 62) E. A. Zuech, U.S. 3849507; Appl. 337371; Chem. Abstr. 82, 111748 (1974).
- 63) T. F. Wood, G. H. Goodwin, U.S. Patent 3246044 (1966).
- 64) S. J. Kahn, U.S. Patents 33782; 359783; 3379784 und 3379785 (1968).
- 65) M. G. J. Beets, H. van Essen und W. Meerburg, U.S. Patent

- 2889367 (1959).
- 66) E. T. Theimer und S. Lemberg, U.S. Patent 3275701 (1966).
- 67) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin 1976.
- 68) J. E. Baldwin, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1976, 734.
- 69) S. U. Choi und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 81, 3315 (1959).
- 70) F. P. DeHaan und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 91, 4844 (1969).
- 71) G. A. Olah, S. Kobayashi und M. Tashiro, J. Am. Chem. Soc. 94, 7448 (1972).
- 72) H. Mayr und R. Pock, Tetrahedron Lett. 24, 2155 (1983).
- 73) G. Brauer, "Handbuch der präparativen Anorg. Chemie", Enke Verlag, Stuttgart (1960).
- 74) a) J. C. Bailar, jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm und A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Oxford 1973, Vol. III, S. 213.
b) R. T. Hamilton und J. V. Butler, J. Chem. Soc. (London) 1932, 2283.
- 75) A. G. Evans, G. W. Meadows und M. Polanyi, Nature 158, 94 (1946).
- 76) Lit. 2, Kap. 2, 27.
- 77) F. L. Dickert und S. W. Hellmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 153 (1982).
- 78) R. L. Belford et. al., Inorg. Chem. 8, 1312 (1969).
- 79) W. Bues, Z. anorg. und allgem. Chem. 279 (1955) 104.
- 80) V. Gutmann und H. Czuba, Mh. Chem. 100, 708 (1969).
- 81) U. Nickel, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 1984, S. 29, 54, 57 und 65.

- 82) V. Gutmann und R. Schmid, Coordination Chemistry Reviews, 12 (1974) 263.
- 83) R. Pock, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1981.
- 84) R. Pock, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 85) R. Huisgen in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Bd. III/1, "Ausführung kinetischer Versuche".
- 86) S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Process, McGraw-Hill Book Company, New York, 1941.
- 87) K. J. Laidler, Chemical Kinetics, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1960.
- a) R. Schneider, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1983.
- 88) R. v. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 71, 172 (1949).
- 89) W. Voss, Liebigs Ann. Chem. 485, 283 (1930).
- 90) F. Straus und H. Heinze, Liebigs Ann. Chem. 493, 191 (1932).
- 91) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 15. Auflage, S. 404.
- 92) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 15. Auflage, S. 623.
- 93) R. Gelin und B. Chantegrel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2527.
- 94) H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. 1983, 48, 1159.
- 95) Yu. S. Tsybin, A. V. Kessenikh und R. N. Volkov, J. Org. Chem. USSR 5, 806 (1969).
- 96) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 15. Auflage, 5.
- 97) G. B. Cox, J. Chromatogr. Sci. 15, 385 (1977).
- 98) K. Šlais und M. Krejčí, J. Chromatogr. Sci. 91, 161 (1974).

- 99) P. Tseng und L. B. Rogers, J. Chromatogr. Sci. 16, 436 (1978).
- 100) R. Schmid und V. N. Sapunov, "Nonformal Kinetics",
Verlag Chemie, Weinheim (1982).
- 101) R. Ludwig, "Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung",
Vieweg, Braunschweig (1969).

Lebenslauf

Wilhelm Striepe

geb. am 18. Juli 1952 in Celle

Eltern Theodor Striepe, Handelsvertreter,
und Elisabeth Striepe, geb. Hedelt

Familienstand verheiratet seit 1979 mit Anne Striepe,
geb. Frisch

Konfession evangelisch

1959 - 1963 Städtische Volksschulen in Celle und Troisdorf

1963 - 1968 Realschule in Troisdorf

Abschluß: Zeugnis der mittleren Reife

1968 - 1971 Gymnasium in Aufbauform für Realschulabsolven-
ten in Troisdorf, Abschluß: Zeugnis der Reife

1971 - 1972 Grundwehrdienst in der Bundeswehr

1973 - 1981 Chemiestudium an der Universität Erlangen-
Nürnberg:

1977: Beendigung der Diplom-Chemiker-Vorprüfung

1980: mündlicher Teil der Diplom-Chemiker-Haupt-
prüfung

1980 - 1981: Diplomarbeit bei Prof. Dr. P. v. R.
Schleyer und Priv. Doz. Dr. H. Mayr

1981 - 1984 Doktorarbeit bei Priv. Doz. Dr. H. Mayr

